THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE PARIS - SUD
CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Jean-Marie FONTAINE

# CONTRIBUTION A L'ETUDE DES EFFETS DU BOMBARDEMENT ELECTRONIQUE EN MICROSCOPIE AUGER A BALAYAGE

Soutenue le 18 mars 1982, devant la Commission d'Examen :

| | | | |
|---|---|---|---|
| MM | J. | PHILIBERT | Président |
| | C. | BURGGRAF | |
| | M. | PRUTTON | |
| | J. | OUDAR | Examinateurs |
| | G. | SLODZIAN | |
| | C. | LE GRESSUS | |

LIBRARY
SCIENCE
DEPT.

THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE PARIS - SUD
CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Jean-Marie FONTAINE

# CONTRIBUTION A L'ETUDE DES EFFETS DU BOMBARDEMENT ELECTRONIQUE EN MICROSCOPIE AUGER A BALAYAGE

Soutenue le 18 mars 1982, devant la Commission d'Examen :

| | | | |
|---|---|---|---|
| MM | J. | PHILIBERT | Président |
| | C. | BURGGRAF | |
| | M. | PRUTTON | |
| | J. | OUDAR | Examinateurs |
| | G. | SLODZIAN | |
| | C. | LE GRESSUS | |

*à Dominique*

# REMERCIEMENTS

Monsieur le Professeur PHILIBERT a accepté d'être le présdient de mon jury de thèse après avoir suivi le déroulement des travaux depuis leur commencement. Je le prie de bien vouloir accepter mes sincères remerciements.

Monsieur le Professeur BURGGRAF s'est intéressé à ces travaux. Je lui en suis particulièrement reconnaissant et l'en remercie vivement.

J'adresse également mes remerciements à Monsieur le Professeur PRUTTON (Université de York) qui s'est spécialement déplacé d'Angleterre pour participer à mon jury de thèse.

Messieurs les Professeurs OUDAR et SLODZIAN m'ont fait l'honneur de faire partie de mon jury. Qu'ils trouvent ici l'expression de mes remerciements respectueux.

Ces travaux ont été effectués au Laboratoire de Microscopie Electronique à Balayage, Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay. Monsieur MASSIGNON m'a accueilli dans son service. Je le prie de trouver ici l'expression de ma reconnaissance pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

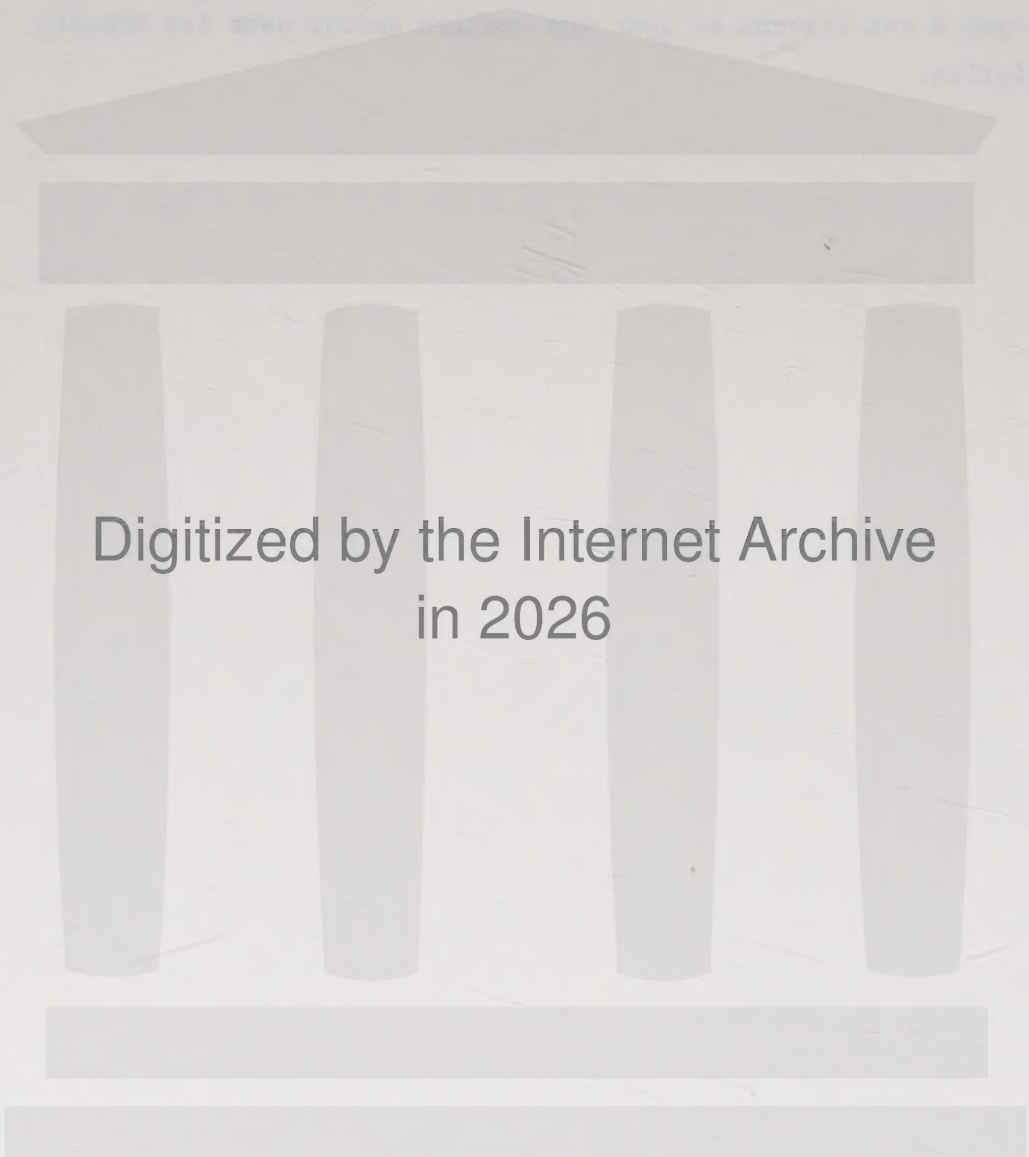
Monsieur LE GRESSUS est à l'origine de cette recherche à laquelle il a participé avec un intérêt particulier. Son enthousiasme a été déterminant dans le déroulement de ces travaux. Je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance.

Pour sa précieuse et amicale collaboration, je tiens à remercier Monsieur J.P. DURAUD. Il a pleinement participé à ces travaux, m'a toujours aidé et encouragé. J'attache une grande valeur à ses critiques et ses conseils.

Monsieur ICHIMURA (Université d'Osaka) a participé utilement aux travaux effectués sur l'aluminium. Son aide et ses conseils furent précieux. Je l'en remercie amicalement.

Je remercie Madame O. LEE pour sa participation active ainsi que tous les membres du Laboratoire, Messieurs LECAYON, LE MOEL, MAURICE, SOPIZET et VIGOUROUX, pour leur aide amicale.

Je remercie enfin Monsieur F. PELLERIN pour l'intérêt qu'il a témoigné à ces travaux et pour son soutien amical dans les moments difficiles.


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543523_0017

# SOMMAIRE


Pages

INTRODUCTION ..... 1

CHAPITRE 1 - LA MICROSCOPIE AUGER A BALAYAGE ..... 4

Introduction et Historique ..... 4

1 - La spectroscopie des électrons Auger - Principe ..... 5

1.1 - Le spectre d'émission électronique secondaire ..... 5
1.2 - Mécanisme de l'émission Auger - Nomenclature ..... 7
1.3 - Energie cinétique des électrons Auger ..... 8
1.4 - Largeur des raies Auger - Facteurs d'élargissement ... 9

1.4.1 - Largeur des raies ..... 9
1.4.2 - Facteurs d'élargissement ..... 9

1.5 - Intensité des raies Auger ..... 12

2 - Mise en oeuvre expérimentale ..... 17

2.1 - Appareillage ..... 17
2.2 - Méthode expérimentale ..... 20

2.2.1 - Préparation de l'échantillon - Test de propreté ..... 20
2.2.2 - Contribution du proche environnement de l'échantillon à la contamination superficielle 22

3 - Conclusions ..... 28

CHAPITRE 2 - LES EFFETS DU BOMBARDEMENT ELECTRONIQUE EN SPECTROSCOPIE AUGER ET EN MICROSCOPIE AUGER A BALAYAGE ..... 29

Introduction ..... 29

1 - L'effet thermique ..... 30
2 - L'effet électrique ..... 35

3 - Contribution du vide résiduel - adsorption stimulée ..... 37
4 - La désorption stimulée par bombardement électronique ..... 44
5 - Décomposition induite par le bombardement électronique ..... 52
5.1 - La décomposition des verres ..... 52
5.2 - Décomposition des halogénures d'alcalins ..... 56
6 - Résumé et conclusions ..... 58

CHAPITRE 3 - APPLICATION DE LA MICROSCOPIE AUGER A BALAYAGE A L'ETUDE DES EFFETS DU BOMBARDEMENT ELECTRONIQUE SUR UN ECHANTILLON Si (100) ..... 61
Introduction ..... 61
1 - Mise en oeuvre expérimentale ..... 62
2 - Résultats ..... 63
2.1 - Influence de l'énergie primaire sur le rendement d'émission électronique secondaire δ ..... 63
2.2 - Influence du diamètre du faisceau et du temps de bombardement ..... 63
2.3 - Etude en spectrométrie d'électrons des effets du bombardement ..... 63
2.3.1 - Spectroscopie des électrons Auger ..... 63
2.3.2 - Corrélation entre les variations du courant absorbé et les modifications de la distribution E.N(E) ..... 67
3 - Discussion ..... 70
3.1 - Origine des éléments ayant diffusé sous bombardement électronique ..... 70
3.2 - Mécanisme de diffusion sous bombardement électronique. 71
3.2.1 - Ionisations multiples ..... 72
3.2.2 - Mécanismes de diffusion accélérée par ionisation simple ..... 75
3.2.2.1 - Mécanisme normal ..... 75
3.2.2.2 - Mécanisme de Bourgoin ..... 76

3.3 - Rôle du faisceau d'électrons dans les phénomènes observés ..... 77
3.4 - Origine des variations du rendement d'émission électronique secondaire et des modifications du contraste d'image M.E.B. ..... 79

4 - Conclusions ..... 80

CHAPITRE 4 - ETUDE DE L'EFFET DU BOMBARDEMENT ELECTRONIQUE SUR UN ECHANTILLON POLYCRISTALLIN D'ALUMINIUM EXPOSE A L'OXYGENE ..... 82

Introduction ..... 82

1 - Mise en oeuvre expérimentale ..... 83

1.1 - Echantillons ..... 83
1.2 - Procédures ..... 84

2 - Résultats ..... 86

2.1 - Etude préliminaire ..... 86
2.2 - Etude de l'échantillon polycristallin texturé Al (111) ..... 88

2.2.1 - Evolution des spectres A.E.S. en fonction de l'exposition à l'oxygène ..... 88
2.2.2 - Modification des spectres de perte d'énergie caractéristique avec l'exposition ..... 92
2.2.3 - Effets du bombardement électronique ..... 92

2.2.3.1 - Sur Al (111) propre ..... 92
2.2.3.2 - Sur Al (111) exposé à 5 L d'oxygène . 96
2.2.3.3 - Sur Al (111) exposé à 100 L, 250 L, 1000 L ..... 96
2.2.3.4 - Effet de la pression et de la composition du vide résiduel ..... 101
2.2.3.5 - Influence de la densité de courant .. 103
2.2.3.6 - Profils en profondeur de la concentration de l'oxygène ..... 108

2.3 - Etude de l'échantillon Al (100) ..... 113

2.3.1 - Evolution des spectres Auger en fonction de l'exposition ..... 113

2.3.2 - Effets du bombardement électronique sur Al (100) ..... 113

3 - Discussion ..... 118

3.1 - Oxydation des faces Al (100) et Al (111) ..... 118

3.2 - Origine de l'augmentation de la concentration d'oxygène observée sur Al (111) ..... 121

3.3 - Mécanisme de transport de l'oxygène ..... 123

3.3.1 - Diffusion en volume ..... 123

3.3.2 - Diffusion superficielle ..... 124

3.3.2.1 - Mise en évidence ..... 124

3.3.2.2 - Mécanisme ..... 128

3.3.3 - Mécanisme de l'incorporation de l'oxygène dans la zone bombardée ..... 135

4 - Résumé et conclusion ..... 135

CONCLUSION ..... 137

ANNEXE 1 - Expérimentation ..... 142

ANNEXE 2 - Calcul par la méthode de Monte-Carlo de la probabilité d'ionisation en couche L des atomes d'aluminium contenus dans la couche d'oxyde (1000 L) ..... 180

BIBLIOGRAPHIE ..... 184

# LISTE DES PUBLICATIONS ISSUES DE CE TRAVAIL

- D. MASSIGNON, F. PELLERIN, J.M. FONTAINE, C. LE GRESSUS, T. ICHINOKAWA
  "Comparison of the secondary electron spectrum with the electron loss spectrum on pure Al by low electron reflexion spectroscopy".
  J. Appl. Phys. 51, 808 (1980).

- J.M. FONTAINE, J.P. DURAUD and C. LE GRESSUS
  "Electron beam effects in Auger electron spectroscopy and scanning electron microscopy".
  Surface and Interface Analysis 1, 196 (1979).

- F. PELLERIN, J.M. FONTAINE, C. LE GRESSUS, J.P. DURAUD
  "Electron energy losses and associated secondary electron emission of carbon, oxygen and hydrogen on metals".
  Microbeam Analysis, 1979 (Dale E. Newbury Editor).
  Proc. of 14th Conf. on the Microbeam Analysis Society, San Antonio, Texas, page 145.

- J.P. DURAUD, J.M. FONTAINE, C. LE GRESSUS, S. ICHIMURA
  "Oxygen adsorption on Al and related phenomena for surface analysis".
  141th Commision on Microbeam Analysis. Japanese Society for Promotion of Science. Osaka, Février 1982, page 29.

- C. LE GRESSUS, J.P. DURAUD, J.M. FONTAINE, F. PELLERIN
  "Electron spectroscopy combined with scanning electron microscopy : its application to the study of the interaction of oxygen with aluminum".
  A paraître dans : Canadian Journal of Electron Spectroscopy (1982).

# PRINCIPALES ABREVIATIONS EMPLOYEES

| | Abréviation Française | Abréviation Anglo-Saxonne |
|---|---|---|
| - Diffraction des électrons lents | D.E.L. | L.E.E.D. |
| - Spectroscopie de perte d'énergie caractéristique | P.E.C. | E.L.S. ou E.E.L.S. |
| - Spectroscopie des électrons Auger | S.E.A. | A.E.S. |
| - Spectroscopie des électrons secondaires de faible énergie | S.E.S. | S.E.S. |
| - Microscopie électronique à balayage | M.E.B. | S.E.M. |
| - Microscopie Auger à balayage | | S.A.E.M. |
| - Analyseur d'électrons à miroir cylindrique | | C.M.A. |
| - Analyseur d'électrons à hémisphères cylindriques | | C.H.A. |

# INTRODUCTION

Au cours des dernières décennies, les techniques d'analyse de surface ont vu leur importance s'accroître et leur champ d'application s'étendre à de nombreux domaines de la recherche scientifique et technique. L'intérêt croissant, porté aux surfaces des solides vient de ce qu'elles sont le siège des interactions entre les solides et leur environnement. Les mécanismes physico-chimiques mis en jeu en catalyse, corrosion, en émission thermique et photoélectrique, en réflexion optique (films minces, croissance épitaxique) par exemple, dépendent essentiellement de la nature de la surface du solide. Le terme de surface représente généralement les premières couches atomiques du solide. Parmi les techniques d'analyse de surfaces, la spectroscopie des électrons Auger (A.E.S. : Auger Electron Spectroscopy) a connu un développement technologique considérable et une utilisation de plus en plus répandue en recherche fondamentale et en analyse.

L'effet Auger a été découvert par Pierre Auger en 1923 / 1-3 / mais il a fallu attendre 1953 pour que la spectroscopie des électrons Auger (A.E.S.) soit utilisée en analyse de surfaces. Dès lors, cette technique a connu une évolution très rapide. L'utilisation de l'analyseur à miroir cylindrique / 11 /, en particulier, a accru considérablement les possibilités de la méthode. Les performances de cet analyseur ont permis d'adapter avec succès les techniques de la microscopie électronique à balayage (M.E.B.) à la spectroscopie des électrons Auger et de développer ainsi une méthode d'analyse de surface dont la résolution spatiale soit inférieure au micron. Cette méthode, la microscopie Auger à balayage (S.A.E.M.) permet de combiner l'observation de la topographie de la surface et l'analyse de domaines de taille (sub)microscopique.

Malgré des progrès considérables et des résultats notables en analyse qualitative, la spectroscopie des électrons Auger se heurte à des difficultés dans le domaine de l'analyse quantitative. Ces difficultés ont plusieurs origines dont les principales sont :

(i) L'absence de procédure expérimentale standard permettant la comparaison et la circulation des résultats ;

(ii) Les effets perturbateurs du faisceau d'électrons, responsables de modifications de la surface analysée. L'importance de ces effets dépend de la nature de l'échantillon et des caractéristiques du bombardement électronique (énergie primaire, intensité primaire, densité de courant, dose).

L'absence de procédure expérimentale donne lieu à une dispersion importante des résultats obtenus dans des spectromètres analogues (analyseur et géométrie identiques) sur les mêmes éléments. Cette dispersion est liée à l'absence de spectres théoriques de référence qui permettraient le réglage précis des différents paramètres dont dépend l'acquisition d'un spectre. Dans le premier chapitre, après avoir rappelé le principe de la spectroscopie des électrons Auger et brièvement décrit l'appareillage utilisé , nous proposons une procédure expérimentale, basée sur des données théoriques établies. Cette procédure concerne essentiellement l'alignement du spectromètre, la calibration des énergies, le nettoyage et le contrôle d'échantillons tests.

L'étude des effets perturbateurs du faisceau d'électrons, dans le cadre de la microscopie Auger à balayage fait l'objet de ce travail. Bien que leur importance ait été longtemps négligée, en A.E.S., ces effets ont été largement étudiés depuis quelques années. Nous décrirons, dans le second chapitre, les principaux effets généralement étudiés et nous discuterons leur importance selon les conditions expérimentales utilisées.

Dans le troisième chapitre, nous présentons une étude, en microscopie Auger à balayage, des effets du bombardement électronique sur la redistribution, au point d'impact du faisceau d'électrons, des espèces

présentes (C et O) sur un monocristal Si (100). L'observation des images de microscopie électronique à balayage, combinée avec l'étude de la distribution énergétique des électrons rétrodiffusés, nous a permis de mettre en évidence des phénomènes de diffusions stimulées par le bombardement électronique. Ces diffusions sont expliquées par les mécanismes de créations de défauts dans les semi-conducteurs soumis à un bombardement électronique de faible énergie (< 20 keV).

Les réactions entre les molécules du vide résiduel et la surface, stimulées par le bombardement électronique, représentent une catégorie importante des effets perturbateurs du faisceau d'électrons souvent observés en A.E.S. Le mécanisme usuellement proposé est basé sur les excitations électroniques des molécules adsorbées au point d'impact du faisceau. Ces excitations provoquent une dissociation des molécules. Les espèces ainsi créées peuvent diffuser et/ou réagir avec la surface bombardée. Les mécanismes qui gouvernent ces diffusions et ces réactions accélérées sont encore mal connus. Dans le Chapitre IV, nous rapportons et discutons les résultats de l'étude des effets du bombardement électronique sur la composition superficielle d'un échantillon d'aluminium polycristallin (surface texturée dans la direction (111)) après expositions à l'oxygène (≤ 1000 L). La nature des effets dépend de la tension d'accélération du faisceau incident : nous avons observé une réduction de la surface bombardée pour une énergie primaire de 230 eV tandis qu'à 5 keV, on constate une oxydation et une augmentation de la concentration en oxygène dans la zone bombardée. La comparaison des effets observés à 5 keV sur cet échantillon avec ceux observés dans les mêmes conditions sur un monocristal Al (100) sur lequel les étapes initiales de l'oxydation sont différentes, nous a permis de mettre en évidence la contribution importante aux phénomènes observés, de l'oxygène chimisorbé sur la surface Al (111). Nous proposons un modèle basé sur la transformation de la liaison de chimisorption de l'oxygène sur l'aluminium en liaison Al-O ionique et sur une diffusion superficielle des atomes d'oxygène chimisorbés sur la surface Al (111).

CHAPITRE I

# LA MICROSCOPIE AUGER A BALAYAGE

## - INTRODUCTION et HISTORIQUE

L'effet Auger a été découvert en 1923 par Pierre Auger / 1-3 / qui étudiait dans une chambre de Wilson les différentes étapes de la photoexcitation atomique. Au cours de cette étude, P. Auger a montré qu'un atome ionisé en couche interne par un rayonnement ionisant se relaxe vers un état moins énergétique, soit par réorganisation du cortège électronique et émission d'un photon X caractéristique, soit par un processus non radiatif au cours duquel un électron d'une couche externe est éjecté avec une énergie caractéristique de l'atome émetteur. En 1953, Lander / 4 / identifie certains pics du spectre d'émission électronique de différents matériaux, bombardés par des électrons de faible énergie, comme étant des pics d'électrons Auger et signale une utilisation possible de ces électrons en analyse de surface.

Plusieur équipes / 5-10 / ont ensuite contribué à l'évolution de l'analyse spectroscopique des électrons Auger émis par une surface sous bombardement électronique. La spectroscopie des électrons Auger (A.E.S.) est alors utilisée dans de nombreux laboratoires comme complément de la diffraction d'électrons lents (D.E.L.).

En 1969, Palmberg et coll. / 11 / utilisent un analyseur à miroir cylindrique (C.M.A.) pour l'enregistrement de spectres Auger. Cet analyseur, dont la sensibilité est très supérieure à celle des analyseurs jusqu'alors utilisés (127°, analyseur à champ retardateur) permet de grandes vitesses d'analyse du spectre d'émission électronique de la surface étudiée.

La combinaison de spectromètres d'électrons avec des systèmes de microscopie électronique à balayage (M.E.B.) a été mise en oeuvre afin de réaliser une analyse microscopique des surfaces. Les premiers résultats furent obtenus en 1970 par Mac Donald / 12-13 /, qui a montré la possibilité d'obtenir l'image de la répartition superficielle d'un élément à l'aide de ses raies Auger caractéristiques. Cette idée a ensuite été développée / 14-15 / et a permis les progrès d'une nouvelle technique : la microscopie Auger à balayage (S.A.E.M. : Scanning Auger Electron Microscopy). Cette technique a considérablement étendu le domaine des applications de l'analyse A.E.S..

*L'utilisation de sondes électroniques de brillance élevée et de très petite taille (< 1 µm) a toutefois révélé la nécessité d'une mise en oeuvre minutieuse.*

*Les modifications induites, par le faisceau d'électrons, sur les surfaces bombardées, doivent, en particulier, être soigneusement prises en compte en A.E.S.*

*De plus, l'alignement du spectromètre, la préparation de surfaces propres, leur conservation pendant une durée suffisante, sont autant de problèmes qu'il a fallu résoudre.*

*Dans ce chapitre, nous rappellerons brièvement les principes fondamentaux de l'émission Auger. Nous présenterons ensuite les caractéristiques principales de l'appareillage utilisé. L'utilisation de la spectroscopie de perte d'énergie caractéristique (P.E.C.) nous a permis de préparer des surfaces de grande pureté. Nous montrerons alors que le vide résiduel ($10^{-9}$ - $10^{-10}$ Torr) n'est pas le seul paramètre responsable de la contamination d'une surface propre. Les diffusions de volume et les diffusions de surface, accélérées sous bombardement électronique sont à prendre en compte.*

---

# 1. LA SPECTROSCOPIE DES ELECTRONS AUGER - PRINCIPE

---

Le mécanisme fondamental de la spectroscopie Auger est l'ionisation en couche profonde des atomes de la cible par un faisceau d'électrons. Cette ionisation est suivie d'une relaxation non radiative, responsable de l'émission de l'électron Auger.

## 1.1 - Le spectre d'émission électronique secondaire

Le bombardement d'une surface par un faisceau d'électrons d'énergie primaire $E_p$ est à l'origine d'une émission d'électrons dont la distribution énergétique N(E) (figure 1) présente trois domaines énergétiques principaux :

- Un pic étroit, appelé pic élastique, correspondant aux électrons rétrodiffusés élastiquement par la cible. Ces électrons n'ayant pas subi de perte d'énergie ont une énergie égale à celle des électrons primaires : $E_p$.

- Un domaine dont l'énergie est comprise entre quelques dizaines d'électron-volts et l'énergie primaire. Il constitue le domaine des électrons rétrodiffusés inélastiquement. Au voisinage du pic élastique, la distribution énergétique de ces électrons présente une série de pics de perte d'énergie caractéristique (plasmon de surface, plasmon de volume / 16 /, pics d'ionisation, transitions inter-bande et intra-bande, etc...).
- Un pics très large, compris entre 0 et quelques électrons-volts. Ce pic est usuellement appelé pic d'électrons secondaires vrais.

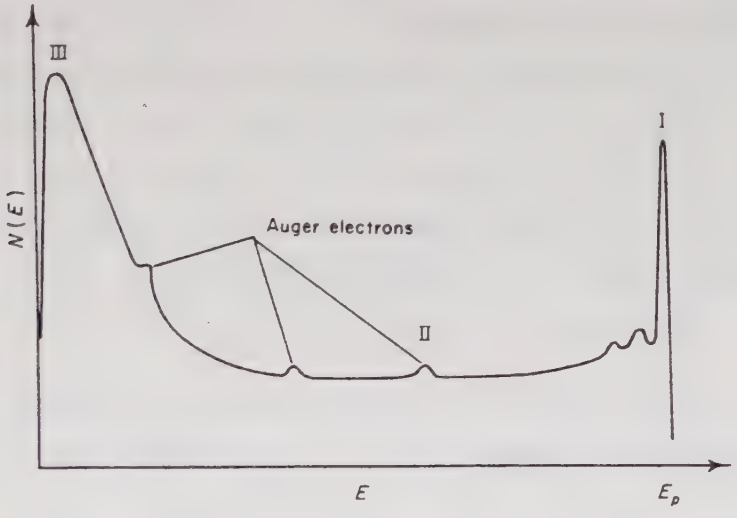



*Fig. 1 - Distribution énergétique des électrons rétrodiffusés par un solide.*

*I : pic élastique.*
*II : électrons rétrodiffusés avec pertes (pertes caractéristiques, pertes par ionisation).*
*III : électrons secondaires vrais.*

Le domaine des électrons rétrodiffusés représente le domaine d'énergie le plus étudié en spectroscopie des électrons Auger. Les raies Auger, situées à des énergies comprises entre quelques dizaines et quelques milliers d'électronvolts y sont superposées à un fond continu intense. L'étude de l'intensité et de la forme d'une raie Auger nécessite de résoudre le problème délicat de l'extraction de cette raie du fond continu qui l'accompagne.

## 1.2 - Mécanisme de l'émission Auger - Nomenclature

Lorsqu'un atome, de numéro atomique Z, est ionisé en couche interne par un électron ou un photon d'énergie suffisante, il peut retourner vers un état de plus faible énergie suivant deux mécanismes de relaxation :

(i) un processus radiatif :

Un électron d'un niveau externe vient combler la lacune de la couche interne, l'excès d'énergie étant dissipé sous forme d'un photon X (Fig. 2.a).

(ii) un processus non radiatif :

La lacune initiale est comblée par un électron provenant d'un niveau externe, mais l'excès d'énergie réalisé lors de cette transition est transféré à un autre électron d'une couche externe et sert à son éjection (Fig. 2.b). L'énergie cinétique de cet électron est caractéristique de l'énergie des trois niveaux électroniques mis en jeu. Cet électron est appelé électron Auger. Il est désigné par $W_o\ X_p\ Y_q$, W correspondant à la couche de la lacune initiale, X à la couche d'où un électron est venu combler la lacune W, et Y à la couche d'où l'électron Auger a été émis ; o, p et q désignent respectivement les numéros des sous-couches W, X et Y.

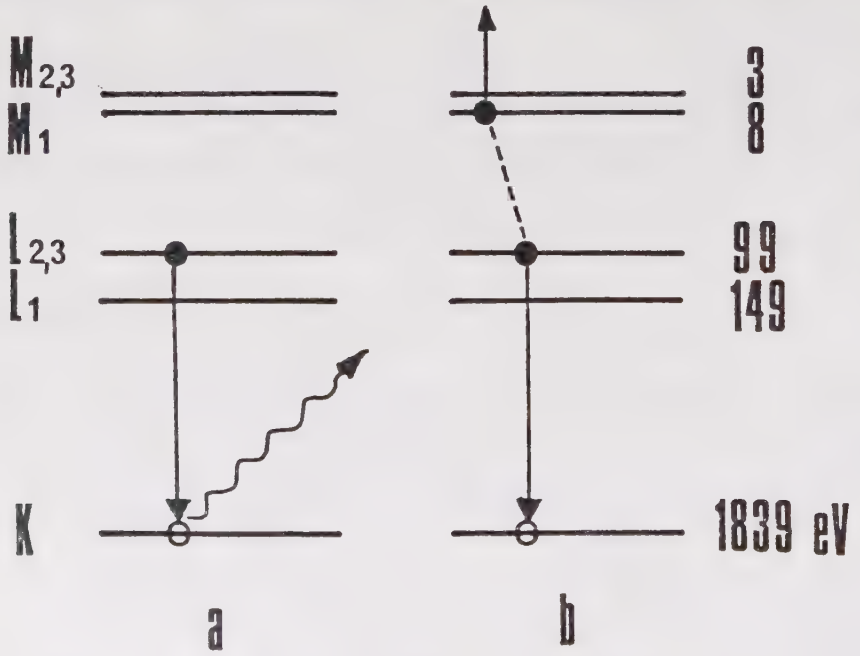



*Fig. 2 - Désexcitation d'une lacune créée sur le niveau K du silicium.*

*a : désexcitation radiative.*
*b : émission d'un électron Auger K $L_{2,3}\ M_1$.*

## 1.3 - Energie cinétique des électrons Auger

Considérons un électron Auger, $W_o X_p Y_q$, émis d'un atome de numéro atomique Z. Son énergie cinétique $E_{W_o X_p Y_q}(Z)$ est voisine de :

$$E_{W_o X_p Y_q}(Z) = E_{W_o} - E_{X_p} - E_{Y_q}$$

$E_{W_o}$, $E_{X_p}$ et $E_{Y_q}$ désignent respectivement les énergies des niveaux $W_o$, $X_p$ et $Y_q$.

Cette expression ne tient pas compte de la modification du champ Coulombien dans lequel se déplacent les électrons de l'atome ionisé. Les niveaux d'énergie sont en effet déplacés et des corrections d'énergie doivent être prises en compte. Plusieurs méthodes empiriques / 17-21 / ont été proposées pour rendre compte du déplacement des niveaux d'énergie dans l'atome ionisé. Des études théoriques ont également été faites pour calculer précisément l'énergie des électrons Auger / 22-24 /.

Une méthode empirique proposée par Chung et Jenkins / 21 / donne des résultats satisfaisants. Ils ont établi une expression approchée en considérant que l'énergie d'un niveau ionisé est égal à la moyenne arithmétique des énergies de liaison de ce niveau dans les atomes de numéro atomique Z et Z+1 ; on a alors :

$$E_{W_o X_p Y_q}(Z) = E_{W_o}(Z) - \frac{1}{2}\left[E_{X_p}(Z) + E_{X_p}(Z+1)\right] - \frac{1}{2}\left[E_{Y_q}(Z) + E_{Y_q}(Z+1)\right]$$

La précision sur $E_{W_o X_p Y_q}(Z)$ est d'environ 5 eV. Cette énergie E(Z) varie lorsque l'électron quitte le solide. Pour pénétrer dans le vide, l'électron doit vaincre une barrière de potentiel, appelée fonction travail de l'échantillon. La hauteur $\varphi$ de cette barrière représente l'énergie qu'il faut fournir à un électron du solide, situé au niveau de Fermi pour l'amener dans le vide avec une énergie cinétique nulle. L'énergie cinétique de l'électron Auger, donnée par l'expression de Chung et Jenkins, et corrigée de la fonction travail de l'échantillon sera donc :

$$E_{W_o X_p Y_q}(Z) = E_{W_o}(Z) - \frac{1}{2}\left[E_{X_p}(Z) + E_{X_p}(Z+1)\right] - \frac{1}{2}\left[E_{Y_q}(Z) + E_{Y_q}(Z+1)\right] - \varphi$$

## 1.4 - Largeur des raies Auger - Facteurs d'élargissement

### 1.4.1 - Largeur des raies

Dans un atome libre, la largeur des niveaux d'énergie est liée, par le principe d'incertitude, à la durée de vie d'une lacune créée sur ce niveau. Sur un niveau interne, une lacune est comblée par un électron d'un niveau externe en un temps $\Delta t$ de l'ordre de $10^{-16}$ s. La condition du principe d'incertitude : $\Delta t.\Delta E \geq \hbar$, où $\Delta E$ désigne l'incertitude sur l'énergie du niveau et $\hbar$ la constante de Planck, impose à $\Delta E$ une valeur supérieure ou égale à 0,1 eV.

La largeur naturelle des niveaux d'énergie augmente avec le numéro atomique : le niveau K du molybdène (Z = 42) a une largeur de 3 eV.

La largeur des raies Auger, égale à la somme des largeurs des trois niveaux d'énergie mis en jeu, est généralement voisine de quelques électronvolts.

### 1.4.2 - Facteurs d'élargissement

#### 1.4.2.1 - Effet de la bande de valence

Lorsque les atomes s'organisent en solide, leur structure électronique est modifiée par la présence des atomes voisins. Les niveaux externes de valence et les niveaux optiques sont perturbés et déplacés du fait de leur faible énergie de liaison. Ils perdent le caractère atomique discret pour s'élargir en bande continue d'énergie. La répartition des électrons dans la bande de valence est décrite par la fonction "densité d'états". La figure 3 montre l'évolution de la structure électronique de l'aluminium de l'atome (Fig. 3.a) au solide (Fig. 3.b). Considérons par exemple la transition $L_{2,3}VV$ de l'aluminium. Soit $\zeta$ la largeur de la bande de valence (Fig. 3.b). Nous négligerons la largeur du niveau $L_{2,3}$ devant celle de la bande de valence. L'énergie la plus faible possible $E_1$ de la transition $L_{2,3}$ VV sera :

$$E_1 = E_{L_{2,3}} - 2V_1$$

l'énergie la plus élevée $E_2$ étant :

$$E_2 = E_{L_{2,3}} - 2V_2$$

La largeur de la raie Auger $Al_{L_{2,3}VV}$ sera donc :

$$E = E_2 - E_1 = 2\,(V_2 - V_1) = 2\,\zeta$$

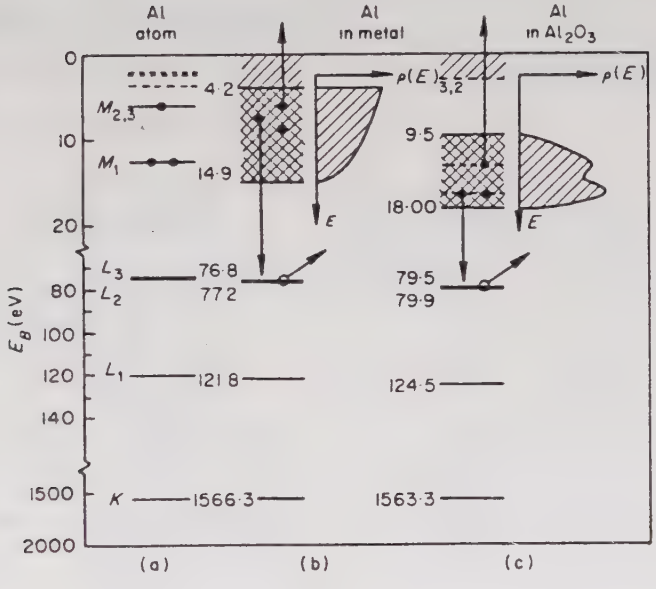



*Fig. 3 - Diagramme schématique des niveaux d'énergie de l'aluminium sous trois formes (d'après Bauer / 25 /).*
*a) Al atomique ; b) Al métal ; c) Al dans $Al_2O_3$.*

1.4.2.2 - Effet chimique

La figure 3 montre l'évolution du diagramme énergétique de l'aluminium entre le métal (Fig. 3.b) et l'oxyde $Al_2O_3$ (Fig. 3.c). On observe un déplacement des niveaux énergétiques internes et une modification fondamentale de la bande de valence.

Les raies Auger d'un élément seront affectées par leur environnement chimique dans le solide. Les raies Auger ne mettant en jeu que des

niveaux énergétiques internes, sont les moins sensibles à l'environnement chimique car les déplacements d'énergie des niveaux profonds sont faibles. Ces déplacements sont beaucoup plus importants pour les niveaux de valence et donnent lieu à une variation de l'énergie des raies Auger mettant en jeu de tels niveaux (Fig. 4).

1.4.2.3 - Pertes d'énergie

Les électrons Auger, avant d'être émis dans le vide, peuvent subir de faibles pertes d'énergie (ionisation de niveaux d'énergie très faible, transition inter-bandes, excitations de plasmons, etc...). Ces pertes d'énergie sont responsables de l'élargissement important des raies Auger vers les basses énergies.

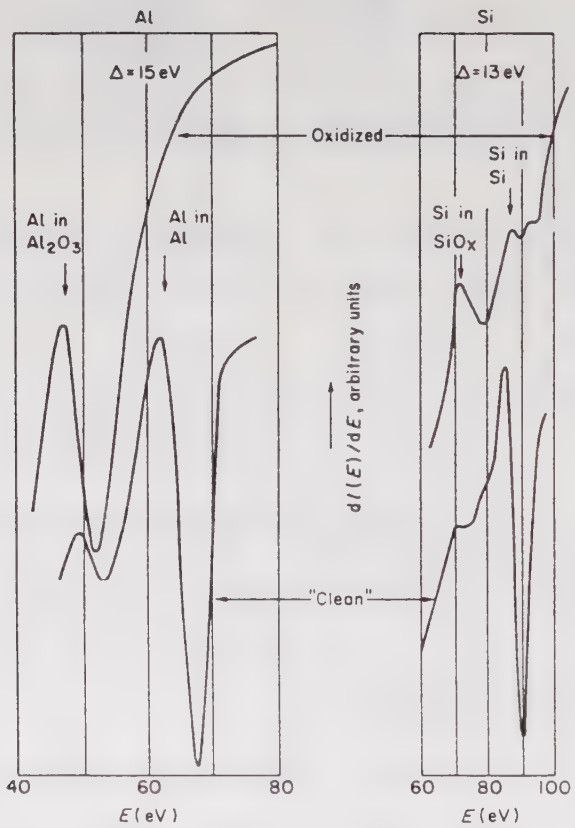



*Fig. 4 - Déplacements des raies Auger LVV de l'aluminium et du silicium dus à l'oxydation (d'après Bauer / 25 /).*

1.4.2.4 - Effets instrumentaux

Aux différents effets déjà décrits s'ajoutent des effets instrumentaux tels que la résolution en énergie de l'analyseur.

## 1.5 - Intensité des raies Auger

Les principaux paramètres dont dépend l'intensité d'une raie Auger sont :

- la section efficace d'ionisation $\sigma_W$ du niveau W de la lacune initiale,
- la probabilité de transition Auger,
- le libre parcours moyen inélastique de l'électron Auger,
- le coefficient de rétrodiffusion.

La section efficace d'ionisation varie comme l'inverse du carré de l'énergie $E_W$ du niveau ionisé et dépend d'une fonction de l'énergie réduite U ($U = \frac{E_p}{E_W}$).

Les calculs théoriques / 26-28 / et les résultats expérimentaux / 29 / (Fig. 5) effectués sur l'ionisation du niveau K de l'aluminium donnent des résultats comparables. La section efficace d'ionisation $\sigma_W$ peut s'exprimer par :

$$\sigma_W = \frac{\gamma}{E_W^2} f(U)$$

où $\gamma$ est un paramètre dépendant du nombre d'électrons présents sur le niveau W et où f(U) obéit à la loi :

$$f(U) = \frac{1}{U} . \text{Log } U$$

Le maximum de la section efficace d'ionisation correspond à $U = 2,72$ soit $E_p = 2,72\ E_W$.

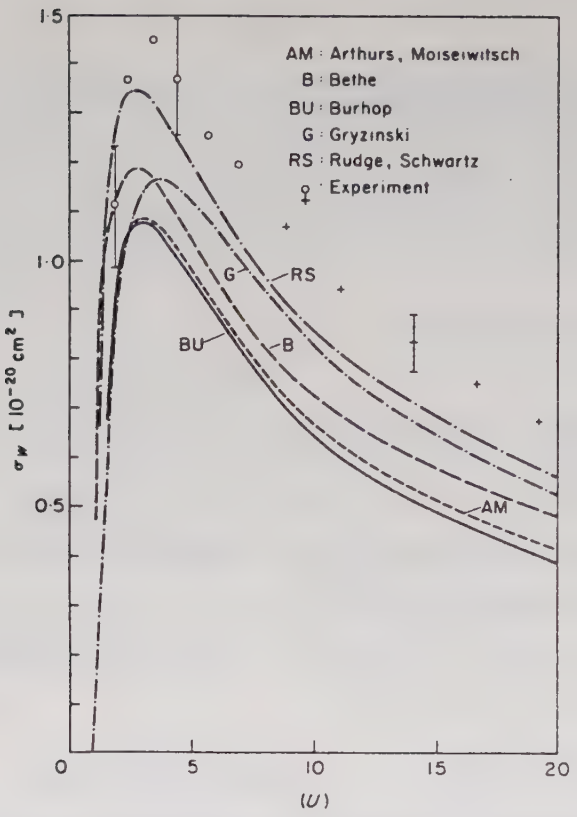



*Fig. 5 - Variations de la section efficace d'ionisation du niveau K de l'aluminium en fonction de l'énergie primaire réduite U = Ep/EK. Les courbes sont issues de différentes approximations théoriques et de résultats expérimentaux (d'après Bauer / 25 /).*

Le rendement Auger :

- Pour une lacune créée sur un niveau W, le rendement Auger $a_W$ et le rendement de fluorescence $\omega_W$ sont liés par la relation :

$$a_W = 1 - \omega_W$$

- Pour le niveau K, on a / 30 / :

$$\omega_K = (1 + \alpha\ Z^{-4})^{-1}$$

$\alpha$ a été estimé par Burhop / 31 / voisin de $1{,}12.10^6$.

Les variations du rendement de fluorescence $\omega_K$, déterminées théoriquement / 19, 32, 33 / et expérimentalement / 34 / sont en bon accord (Fig. 6).

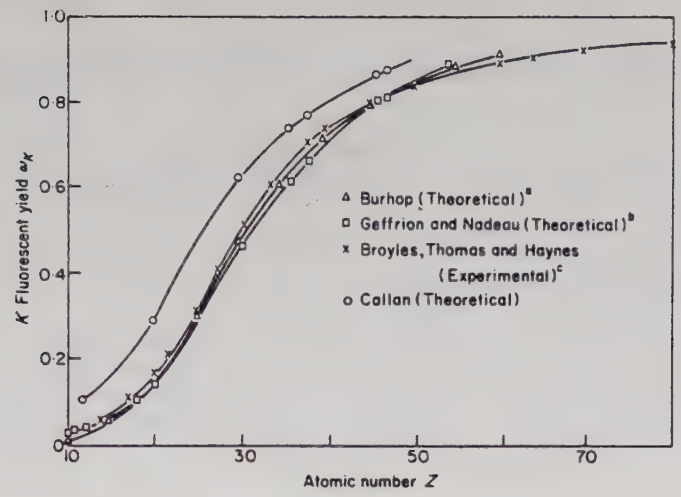



*Fig. 6 - Comparaison des valeurs expérimentales et théoriques du rendement de fluorescence $\omega_K$ du niveau K en fonction du numéro atomique Z. (d'après D. Chattarji / 30 /).*

Pour le niveau L, le rendement de fluorescence étant beaucoup plus faible que celui du niveau K, la probabilité de désexcitation Auger est plus importante. Pour une lacune en couche K, le rendement Auger est de 100 % pour les éléments de numéro atomique inférieur à 13. Pour les éléments de numéro atomique plus élevé il sera plus intéressant d'utiliser les transitions Auger du groupe L ou M. Le rendement de fluorescence du niveau L reste inférieur à 7 % pour les éléments de numéro atomique inférieur à 50 / 35 /.

Les énergies de liaison des niveaux K, $L_1$, $L_{2,3}$, $M_1$, $M_{2,3}$ et les rendements Auger $a_K$ et $a_L$ en fonction du numéro atomique (Fig. 7) précisent l'intensité des phénomènes.

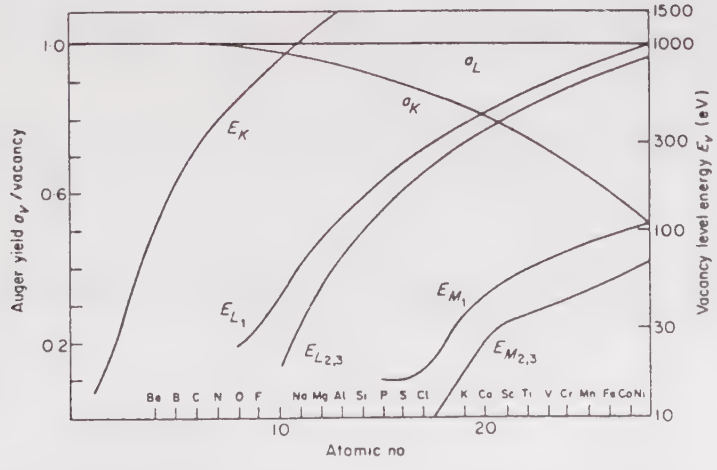



*Fig. 7 - Variations des énergies de liaison des niveaux K, $L_1$, $L_{2,3}$, $M_1$, $M_{2,3}$ et des rendements Auger $a_K$ et $a_L$ en fonction du numéro atomique (d'après E. Bauer / 25 /).*

- Libre parcours moyen inélastique - profondeur d'échappement :

La distance moyenne entre deux interactions inélastiques successives, subies par l'électron au cours de son déplacement dans le solide, représente le libre parcours moyen inélastique de cet électron. Cette distance est fonction de l'énergie de l'électron et de la nature du solide dans lequel il se déplace. L'atténuation du courant Auger émis par un atome situé à une profondeur z dépend du libre parcours moyen inélastique. Le coefficient d'atténuation du courant Auger vérifié l'égalité / 36 / :

$$A\ (Z,\ E,\ \theta) = e^{-\ z/\lambda(E).\cos\ \theta}$$

z représente la profondeur à laquelle l'atome se situe,
$\lambda(E)$ est le libre parcours moyen inélastique de l'électron Auger,
$\theta$ l'angle que fait la trajectoire de l'électron avec la normale à la surface.

La profondeur d'échappement d'un électron est liée à son libre parcours moyen inélastique. Elle a été déterminée expérimentalement (Fig. 8) pour de nombreux éléments.

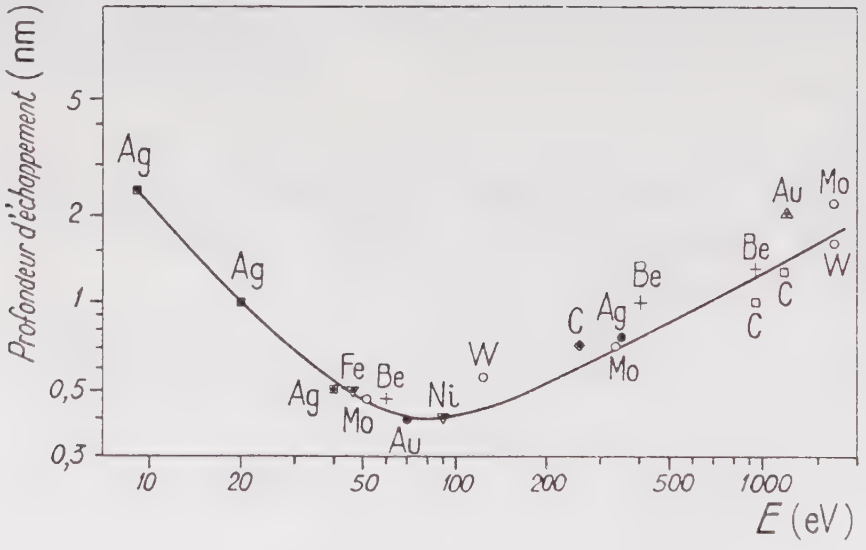



*Fig. 8 - Profondeur d'échappement des électrons Auger en fonction de leur énergie (mesures expérimentales).*

- Rétrodiffusion

Il est, en outre, important de prendre en compte, dans le calcul de l'intensité des raies Auger, la contribution des électrons rétrodiffusés vers la surface par les couches profondes de l'échantillon. Lorsque leur énergie est suffisante, ils participent avec les électrons primaires à la création d'électrons Auger. On est donc amené à introduire un coefficient r, appelé facteur de rétrodiffusion, caractéristique de la matrice étudiée. Ce coefficient est difficile à déterminer. Les travaux actuels / 37 / sur la forme du fond continu, observé sur des échantillons propres, ouvre une perspective de solution à ce problème.

Les nombreux paramètres dont dépend l'intensité d'une raie Auger en rendent le calcul difficile dans le cas d'un échantillon massif. Le calcul est plus simple dans le cas d'une monocouche déposée sur un substrat / 38 /. Le courant Auger $I_A$ émis par cette monocouche vérifie :

$$I_A = I_P \cdot N \cdot \frac{\Omega}{4\pi} \cdot r \cdot \text{cosec}\ \theta_o \cdot \sigma_W \cdot a_W$$

N est le nombre d'atomes adsorbés par $cm^2$, $\Omega$ l'angle solide dans lequel est collecté le courant Auger $I_A$. $I_P$ représente le courant primaire et $\theta_o$ l'angle d'incidence du faisceau primaire avec la normale à la surface.

D'une façon générale, l'intensité du courant Auger est très faible : le rapport $I_A/I_P$ est de l'ordre de $10^{-5}$ à $10^{-4}$. En conséquence, les raies Auger apparaissent sous la forme de petits pics, difficilement exploitables, superposés à la distribution N(E) des électrons rétrodiffusés.

# 2. MISE EN OEUVRE EXPERIMENTALE

## 2.1 - Appareillage

Nous présentons, en Annexe 1, une description détaillée de l'appareillage et des techniques utilisés en microscopie Auger à balayage.

Toutes les expériences présentées dans cette étude ont été effectuées dans des microscopes Auger à balayage J.E.O.L. Le principe de l'appareillage utilisé est basé sur l'adaptation d'un spectromètre d'électrons du type C.M.A. sur un microscope électronique à balayage.

Le canon à électrons, à émission thermoionique, est une pointe en hexaborure de lanthane $LaB_6$. Le domaine des tensions d'accélération possibles, s'étend de quelques dizaines de volts à 10 kV. L'intensité du courant primaire est réglable entre $10^{-12}$ A et $10^{-6}$ A. La stabilité du courant primaire $I_p$, est donnée par la variation relative $\Delta I_p/I_p$. Cette variation est inférieure à 1 % dès que l'intensité du courant primaire est supérieure à $10^{-9}$ A. La taille du faisceau primaire peut être réglée entre 500 Å et 200 µm, permettant ainsi de travailler dans un domaine de densité de courant compris entre $10^{-7}$ A.cm$^{-2}$ et $10^{2}$ A.cm$^{-2}$.

L'observation de la surface de l'échantillon est effectuée en microscopie électronique à balayage (M.E.B.) par image en électrons secondaires (S.E.I.). Pour une tension d'accélération comprise entre 5 kV et 10 kV, et une intensité primaire de $10^{-10}$ A, la résolution spatiale des images S.E.I. est de l'ordre de $10^{3}$ Å. Cette résolution est détériorée lorsqu'on augmente l'intensité primaire ($\sim$5000 Å à $10^{-8}$ A). L'utilisation de courants primaires de faible intensité ($10^{-10}$ A - $10^{-9}$ A) permet l'analyse A.E.S. de la surface dans les conditions de l'observation M.E.B.

La distribution N(E) des électrons réémis par la surface est étudiée à l'aide d'un analyseur à miroir hémicylindrique. Le mode de détec-

tion utilisé est basé sur la modulation de l'intensité du courant primaire et la détection synchrone par amplificateur Lock-in. La modulation de l'intensité du courant primaire est obtenue par effacement périodique du faisceau par un champ électrique. Cette méthode permet l'acquisition de la distribution spectrale G. E.N(E) (G désigne le gain total du système d'acquisition et $\Delta E$ la fenêtre d'énergie du spectromètre : $E = k.E$ avec $k = 0,3$ %). La dérivée première de la distribution E.N(E) est obtenue simultanément par différentiation R.C. ou par différentiation numérique. La méthode de dérivation électronique, permettant l'acquisition directe de la distribution $E.\frac{dN(E)}{dE}$ peut également être utilisée. Cette seconde méthode présente toutefois certains inconvénients par rapport à la précédente :

(i) perte des informations apportées par la connaissance du fond continu,

(ii) détérioration du rapport signal sur bruit (cf. Annexe 1).

L'utilisation de la méthode de modulation de l'intensité primaire permet en effet de conserver au rapport signal sur bruit une valeur proche de la valeur théorique si les conditions de balayage en énergie de l'analyseur et de constante de temps de l'amplificateur Lock-in sont optimalisées.

Le vide, dans la chambre d'analyse, est obtenu par pompage ionique et sublimation de titane. Après étuvage de l'appareillage, le vide résiduel est compris entre $3.10^{-10}$ Torr et $10^{-9}$ Torr. La chambre du canon à électrons ainsi que la colonne du microscope sont également équipées de pompes ioniques. Le vide dans la chambre du canon à électrons est de $10^{-7}$ Torr lorsque le canon est en fonctionnement. Ce vide est nécessaire à la stabilité du courant primaire.

La chambre d'analyse est équipée d'un canon à ions, destiné au nettoyage de la surface des échantillons étudiés. Les abrasions ioniques ($Ar^+$, 3 keV, $10^{-5}$ A.cm$^{-2}$) sont effectuées en introduisant dans la chambre d'analyse, de l'argon de haute pureté, sous une pression de $6.10^{-5}$ Torr. L'angle d'incidence du faisceau d'ions est de 45° par rapport à la normale à la surface.

L'introduction de gaz dans la chambre d'analyse détériore légèrement le niveau du vide résiduel : après abrasion ionique, ce niveau est

compris entre 2 et $3.10^{-9}$Torr. La chambre d'analyse est équipée d'un analyseur de gaz à sonde quadripolaire RIBER QS 200, permettant l'analyse du vide résiduel (Fig. 9). La vapeur d'eau en est le composant le plus important. Un puits de sublimation de titane et un panneau cryogénique, refroidi à l'azote liquide, permettent d'abaisser la pression de $3.10^{-9}$ Torr à $5.10^{-10}$ Torr (Fig. 9.b) avec une forte réduction de la teneur en vapeur d'eau.

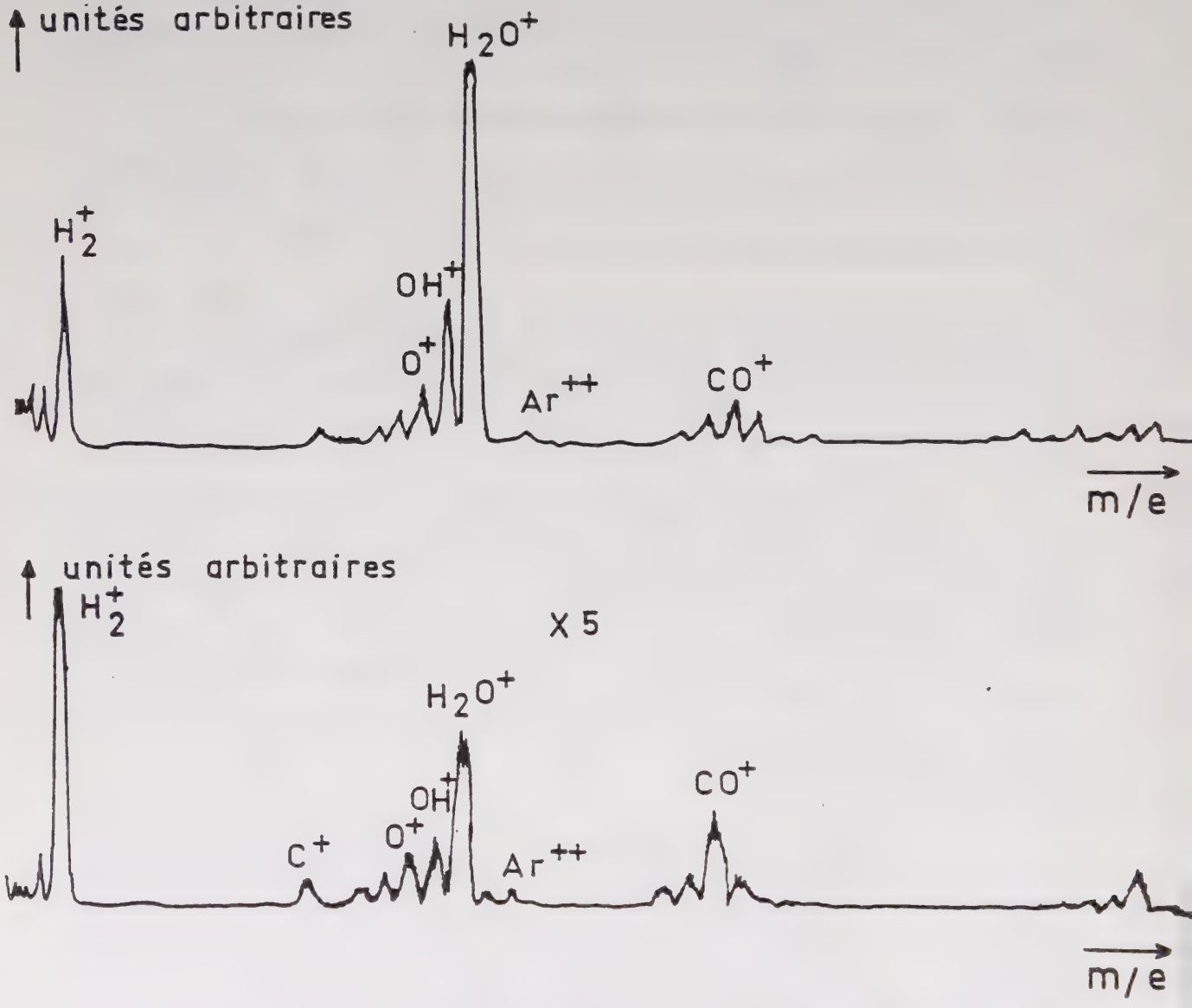



*Fig. 9 - Spectre de masse des composants du vide résiduel du microscope Auger à balayage.*

*a : sans panneau cryogénique ; b : avec panneau cryogénique.*

## 2.2 - Méthode expérimentale

Malgré les progrès technologiques considérables de la microscopie Auger à balayage et des résultats souvent prometteurs, des difficultés demeurent dans la mise en oeuvre de cette technique. Ces difficultés se traduisent, en particulier, par une dispersion des résultats / 39-41 /.

Afin de réduire les causes de dispersion, il est indispensable de développer une procédure de réglage et d'utilisation des installations. Elle comprend essentiellement :

(i) l'alignement de l'ensemble : faisceau incident/échantillon/ spectromètre ;

(ii) les calibrations en énergie et en intensité ;

(iii) la préparation d'échantillons tests, de propreté définie.

Ce dernier point est particulièrement important dans le cadre de ce travail.

Les tests d'alignement et de calibration en énergie font actuellement l'objet d'études au laboratoire / 42 /.

Nous ne développerons ici que la méthode de nettoyage d'une surface, le contrôle de la propreté obtenue et l'influence de l'environnement de l'échantillon sur la contamination de sa surface.

### 2.2.1 - Préparation de l'échantillon - Test de propreté

Le nettoyage de la surface des échantillons étudiés est généralement effectué par abrasion ionique, dans la chambre d'analyse. La propreté de la surface est ensuite contrôlée par A.E.S. Nous avons montré / 185 / et Ichikawa / 43 / a vérifié que l'utilisation de la spectroscopie de perte d'énergie caractéristique, permet de mettre en évidence des taux de recouvrement 100 fois plus faibles que le seuil de détection de l'A.E.S. L'application de cette méthode nous a permis de développer et de contrôler la procédure de nettoyage d'un échantillon polycristallin d'aluminium.

Cet échantillon, de pureté 99,99 % est poli mécaniquement (0,25 µm) puis soumis au décapage ionique ($Ar^+$, 3 keV, $10^{-5}$ $A.cm^{-2}$) à 450°C. Après abrasion, l'échantillon est recuit à 550°C pendant une demi-heure.

Après ce traitement, la distribution E.N(E) est étudiée pour différentes tensions d'accélération du faisceau d'électrons (30 V, 50 V, 250 V) (Fig. 10).

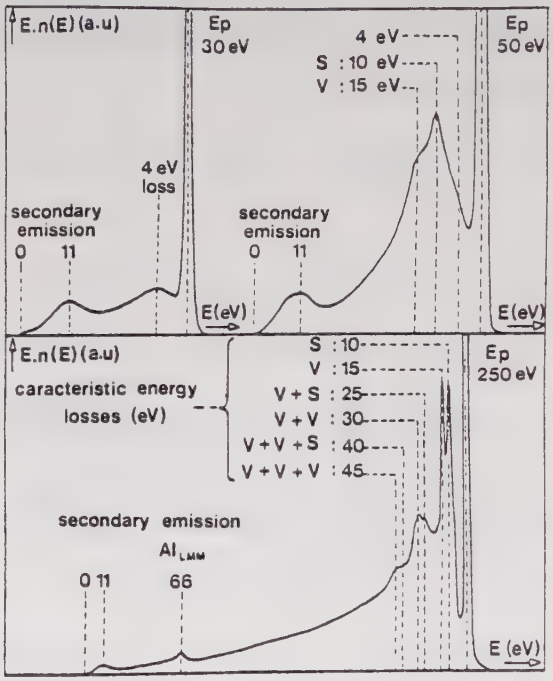



*Fig. 10 - Distributions énergétiques E.N(E) observées sur un échantillon polycristallin d'aluminium après abrasion ionique à 450°C. ($E_p$ = 30, 50, 250 eV).*

On observe :

(i) à 250 eV, des pertes étroites dues au plasmon de surface (10 eV) et au plasmon de volume (15 eV) ;

(ii) à 50 eV, le plasmon de surface devient prépondérant. Une perte à 4 eV est observable ;

(iii) à 30 eV, les pertes dues aux plasmons ont disparu ; seule la perte à 4 eV demeure. L'origine de cette perte a été discutée par Pellerin / 160 /. Il a montré que celle-ci peut être due soit à une transition

interbande, soit à une transition entre états de surface. Cette dernière explication expliquerait la sensibilité de cette perte vis-à-vis de la contamination de la surface.

Le plasmon de surface et la perte à 4 eV ne sont bien définis que sur une surface parfaitement nettoyée. Un nettoyage de longue durée (plusieurs jours) dans ces conditions permet d'obtenir un plasmon de surface dont l'intensité est supérieure à celle du plasmon de volume d'environ 10 % (Fig. 11.a). Aucune impureté (C, O) n'est détectable en A.E.S. (Fig. 11.b). L'exposition de la surface propre à 1 L d'oxygène, diminue l'intensité du plasmon de surface (Fig. 11.c) sans qu'aucune impureté ne soit toutefois détectable en A.E.S.

Nous avons observé que la surface, nettoyée dans ces conditions, peut être conservée sous ultra-vide ($2.10^{-9}$ Torr) pendant 50 minutes sans impuretés (C, O) détectables en A.E.S.

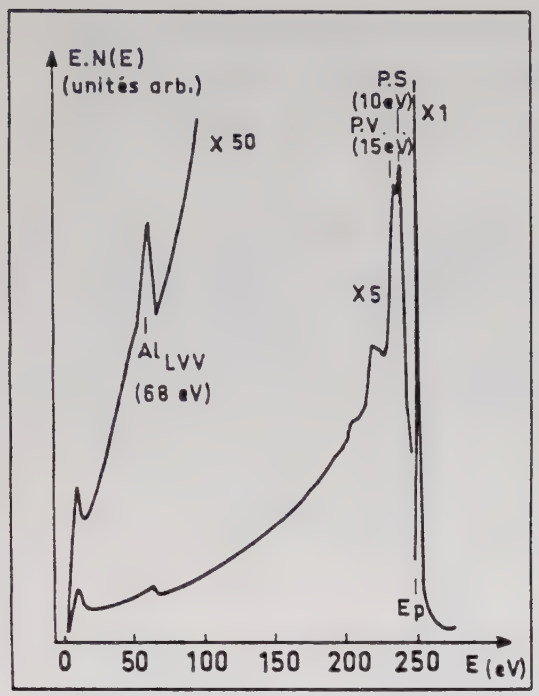
### 2.2.2 - Contribution du proche environnement de l'échantillon à la contamination superficielle

Nous avons montré, en étudiant la cinétique et la nature de la contamination de la surface de fractures de monocristaux de silicium d'axe <111> que le proche environnement de l'échantillon joue un rôle important dans la nature de la contamination de la surface analysée.

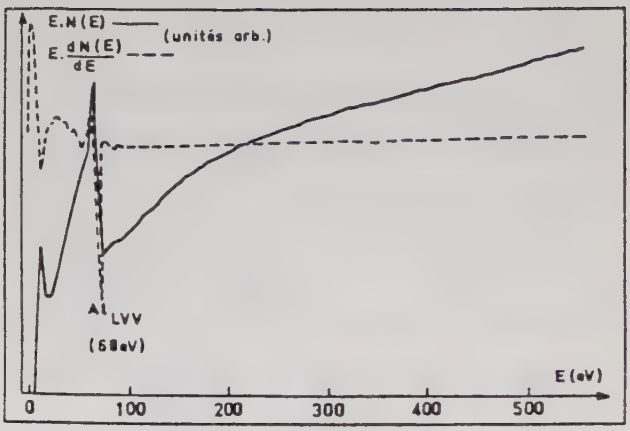
Les monocristaux de silicium sont fracturés sous ultra-vide ($2.10^{-9}$ Torr). Les cinétiques de contamination sont suivies par spectroscopie de perte d'énergie caractéristique (P.E.C.) et par spectroscopie des électrons Auger.

Nous avons suivi l'évolution de la fracture de deux échantillons auxquels deux traitements différents ont été appliqués avant introduction sous ultra-vide :

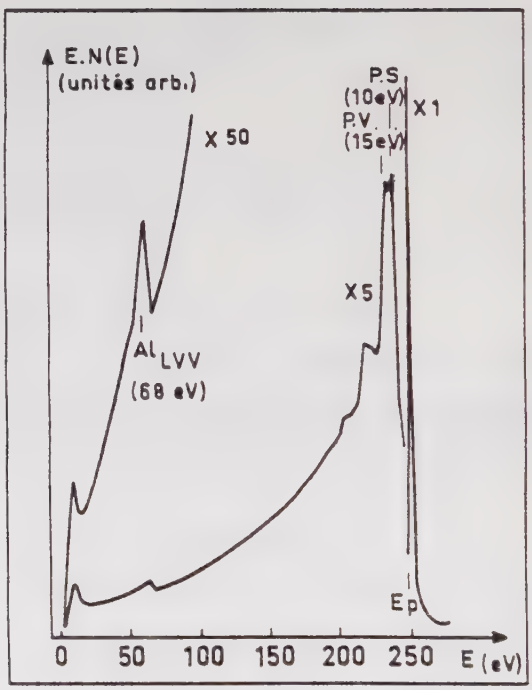
(i) Le premier monocristal est plongé dans l'acide fluorhydrique pendant 5 minutes pour éliminer la couche d'oxyde puis rincé aussitôt dans




a




b




c

*Fig. 11 - a Spectre E.N(E) de la surface Al après nettoyage à 450°C et recuit - ($E_p$ = 250 eV.*

*b Spectres E.N(E) et EdN(E)/dE - ($E_p$ = 5 keV).*

*c Spectre E.N(E) - ($E_p$= 250 eV) après exposition à 1 Langmuir d'oxygène.*

l'acétone pure. Le bloc de cuivre supportant l'échantillon est aussi rincé dans l'acétone. Après séchage, l'ensemble est introduit dans la chambre d'analyse.

(ii) Le second monocristal monté sur le bloc de cuivre support est nettoyé dans un banc de pulvérisation sous pression réduite ($10^{-2}$ Torr) d'oxygène pendant 30 minutes (1 keV ; 2,5 mA).

Les spectres E.N(E) et E. $\frac{dN(E)}{dE}$ ($E_p$ = 225 eV) enregistrés 100 secondes après la fracture sont identiques quelle que soit la préparation de l'échantillon (Fig. 12).

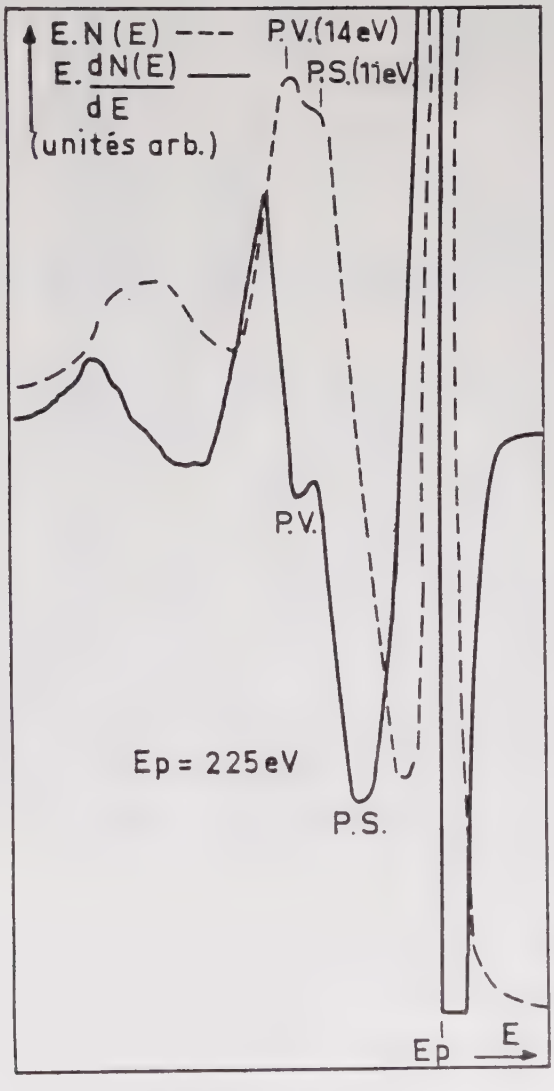



*Fig. 12 - Spectres E.N(E) et E. $\frac{dN(E)}{dE}$ ($E_p$ = 225 eV) de la surface de la fracture, 100 secondes après fracture.*

Après 30 mn sous ultra-vide, et en absence de bombardement, on constate dans les deux cas une nette diminution de l'intensité du plasmon de surface du silicium (11 eV) (Fig. 13) mais aucune contamination de la surface n'est encore détectable en A.E.S. (Fig. 14).

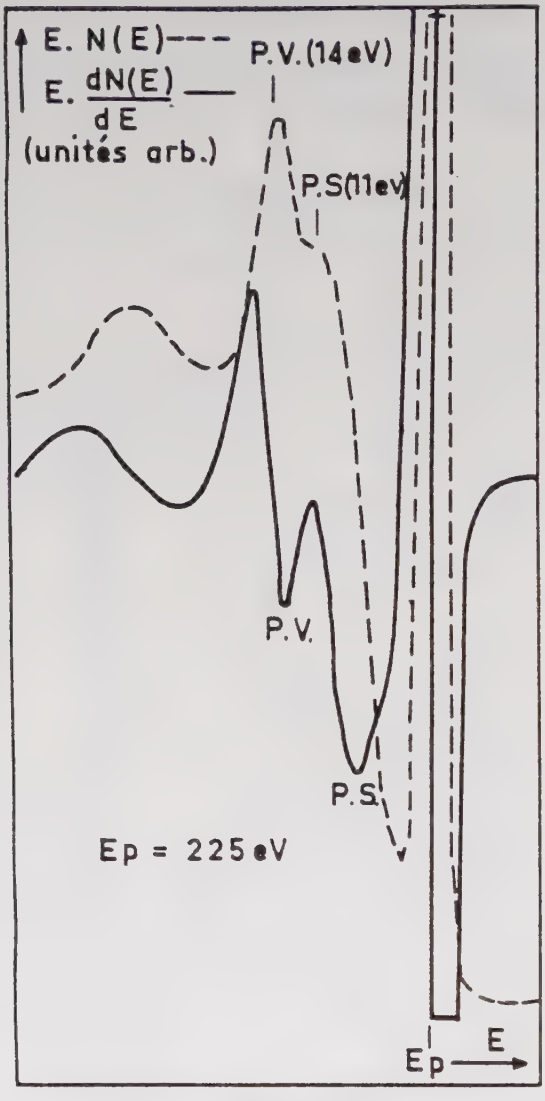



*Fig. 13 - Spectres E.N(E) et E. $\frac{dN(E)}{dE}$ de la surface des fractures. 30 minutes après fracture ($E_p$ = 225 eV).*

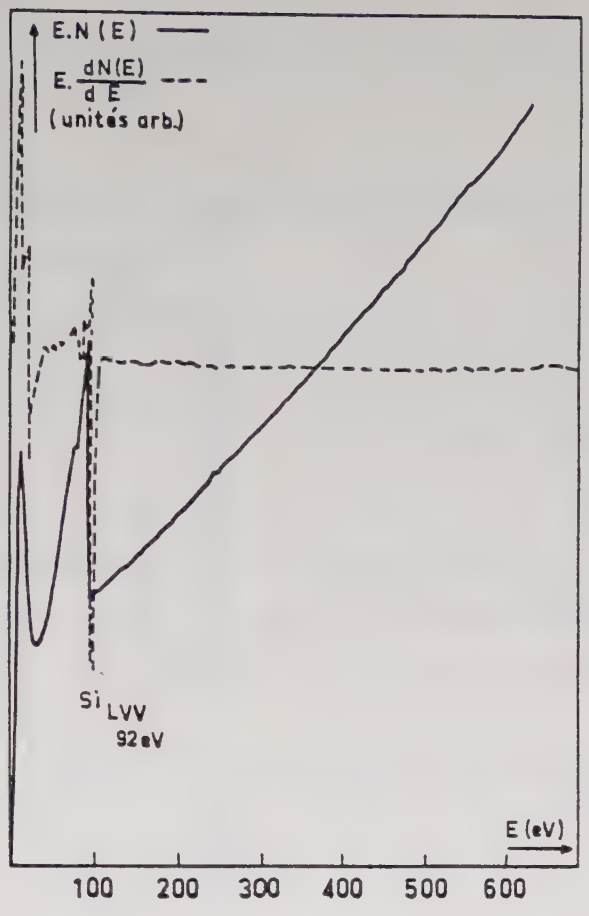



*Fig. 14 - Spectres E.N(E) et E. $\frac{dN(E)}{dE}$ ($E_p$ = 3 keV) de la surface des fractures, 30 minutes après fracture.*

Il faut attendre environ une heure sous ultra-vide, sans bombardement électronique, pour pouvoir observer une contamination superficielle en A.E.S. La contamination dépend du traitement subi par l'échantillon. La surface se contamine en carbone dans le premier cas, en oxygène dans le second. Les spectres A.E.S. (Fig. 15 et 16) ont été enregistrés sur les fractures après un séjour de deux heures sous ultra-vide pour que les pics Auger caractéristiques des impuretés apparues soient plus nets.

Ces résultats montrent la contribution de l'environnement à l'évolution d'une surface propre maintenue sous ultra-vide. La diffusion superficielle des impuretés présentes au voisinage de la zone analysée peut en particulier en modifier la composition.

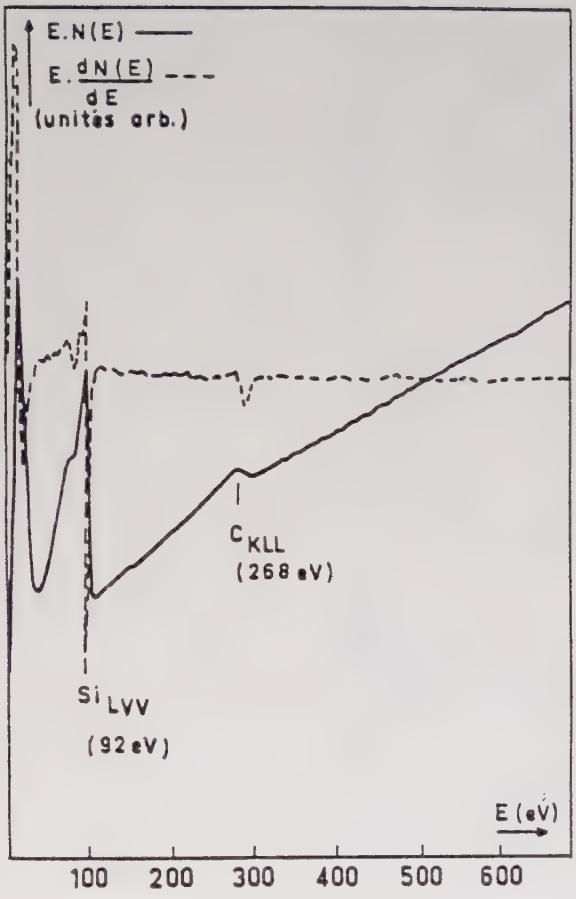



Fig. 15 - Spectres E.N(E) et E. $\frac{dN(E)}{dE}$ obtenus sur la fracture de l'échantillon 1, 2 heures après fracture ($E_p$ = 3 keV).

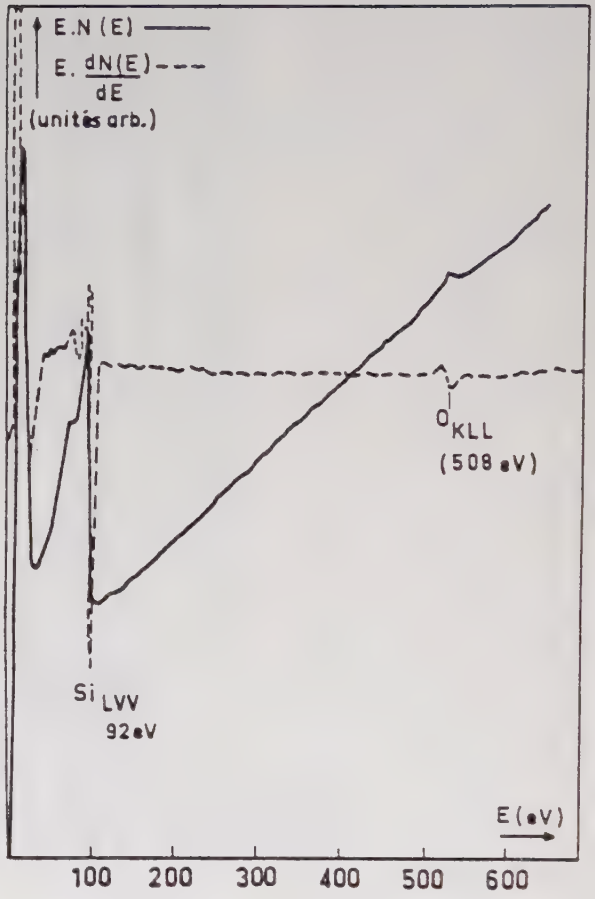



Fig. 16 - Spectres E.N(E) et E. $\frac{dN(E)}{dE}$ obtenus sur la fracture de l'échantillon 2, 2 heures après fracture ($E_p$ = 3 keV).

# 3. CONCLUSIONS

La spectroscopie des électrons Auger est une méthode d'analyse de surface. Elle permet l'analyse chimique des éléments présents à la surface de tout échantillon solide de numéro atomique supérieur à 2.

L'amélioration des techniques de vide, des performances des sources d'électrons, l'utilisation de spectromètres d'électrons mieux adaptés à ce type de spectroscopie (C.M.A.), ainsi que l'amélioration des systèmes de détection du signal, ont contribué au développement de cette technique.

Son association à la microscopie électronique à balayage en augmente l'intérêt car elle permet la combinaison de l'observation de domaines submicroscopiques à leur étude physico-chimique.

Son exploitation impose cependant de nombreuses précautions expérimentales dont dépendra la reproductibilité des résultats. Les causes de non-reproductibilité sont nombreuses. Outre une modification de la surface par les espèces présentes dans son environnement et par les molécules du gaz résiduel, une variation parfois importante des concentrations initiales des éléments présents sur la surface analysée, peut être produite par le bombardement électronique. L'importance de cet effet dépend de la dose reçue par l'échantillon et les densités de courant élevées des méthodes microscopiques limiteront l'intérêt et la validite de la technique.

CHAPITRE II

# LES EFFETS DU BOMBARDEMENT ELECTRONIQUE EN SPECTROSCOPIE AUGER ET EN MICROSCOPIE AUGER A BALAYAGE

## - INTRODUCTION

L'interaction d'un faisceau d'électrons avec une surface peut en entraîner la modification. Les effets perturbateurs du bombardement électronique ont fait, depuis quelques années, l'objet de nombreux travaux qui ont mis en évidence certains mécanismes d'endommagement.

Nous décrirons dans ce chapitre l'ensemble des mécanismes généralement étudiés. Les modifications observées peuvent être classées en deux catégories :

(i) Les modifications physiques : élévation de température, apparition de charges électriques dans la zone bombardée.

(ii) Les modifications chimiques : variation de la concentration de certaines espèces ou modification de leur forme chimique.

Nous présenterons dans le premier paragraphe, un modèle de calcul de l'élévation de température, à l'équilibre, au point d'impact du faisceau.

Sur les matériaux isolants, le bombardement électronique peut être à l'origine de l'apparition de charges électriques sur la surface bombardée et dans le volume de diffusion des électrons primaires. Ces charges électriques donnent lieu à des potentiels électriques qui, lorsqu'ils sont limités à quelques épaisseurs atomiques, créent des champs électriques très intenses. Nous consacrerons le second paragraphe à la description de ce phénomène et à l'étude de l'influence du rendement d'émission électronique secondaire $\delta$ sur ce phénomène.

Les excitations électroniques des atomes et des molécules adsorbées en surface peuvent entraîner la diffusion, la dissociation et/ou la désorption d'espèce neutres ou ioniques. La dissociation des molécules superficielles, en particulier des molécules de gaz adsorbées, modifie leur réactivité vis-à-vis de la surface du substrat et donne souvent lieu

*à des adsorptions et à des réactions stimulées. La description de ce mécanisme fera l'objet du troisième paragraphe.*

*La désorption d'espèces neutres ou ioniques est souvent cause d'erreurs en A.E.S. Nous décrirons dans le quatrième paragraphe les principaux mécanismes responsables de la désorption d'espèces sous bombardement électronique et nous en préciserons les caractères essentiels.*

*Nous étudierons, dans le cinquième paragraphe, les conséquences des excitations électroniques produites dans les couches plus profondes atteintes par les électrons primaires. Certains matériaux sont très sensibles au bombardement électronique et les modifications observées sur la surface de ces échantillons peuvent s'étendre à l'ensemble du volume irradié par les électrons primaires. Ces modifications apparaissent toujours du fait des excitations électroniques. Les modifications les plus souvent observées sont la rupture de liaisons pouvant entraîner la création de défauts et la diffusion d'espèces. Certains oxydes ioniques ou iono-covalents sont très sensibles au bombardement électronique et l'utilisation de doses trop importantes provoque leur décomposition.*

## 1. L'EFFET THERMIQUE

La température est susceptible de modifier la cinétique des phénomènes observés sous bombardement électronique. Il est donc important de connaître les élévations de température au point d'impact du faisceau pour évaluer la contribution éventuelle de ce paramètre aux différents mécanismes étudiés.

Il est nécessaire de tenir compte des propriétés caractéristiques de l'échantillon (conductibilité thermique, diffusivité thermique) et des conditions expérimentales (énergie primaire $E_p$, intensité primaire $I_p$ et diamètre du faisceau Ø).

L'élévation de température au point d'impact de la sonde a été calculée par plusieurs auteurs / 44-53 /. Le modèle proposé par Vine et Einstein / 43 / permet de déterminer sa valeur d'équilibre. Il tient compte de la dissipation de l'énergie des électrons dans le matériau / 45, 54, 55 /. Il est basé sur la loi de Thomson-Widdington / 45, 56 / et sur le calcul de

rétrodiffusion des électrons proposé par Archard / 57 / (Fig. 17). Nous avons utilisé ce modèle pour évaluer la température maximale atteinte au point d'impact. D'autres modèles, tels que celui proposé par A.B. El Kareh / 45 / permettent le calcul de l'élévation de température avant l'équilibre.

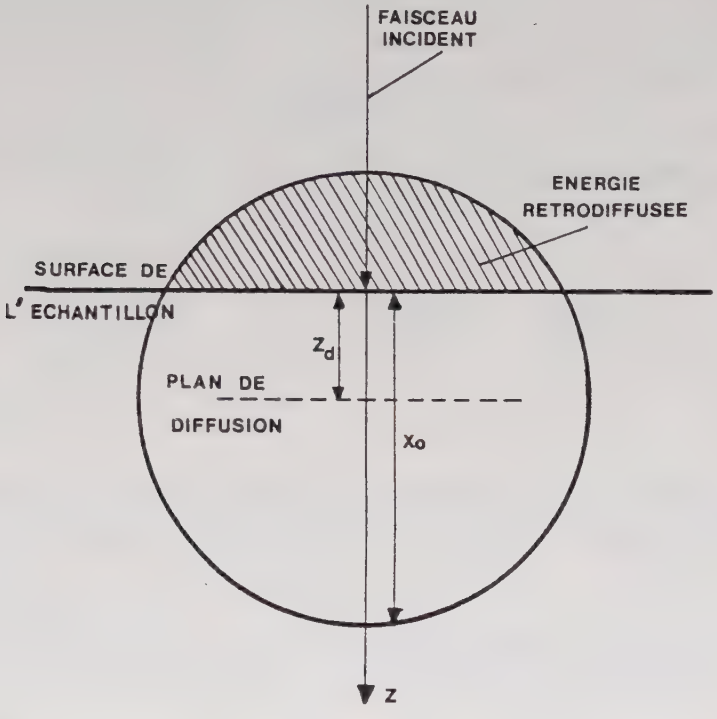



*Fig. 17 - Schéma du modèle de la rétrodiffusion des électrons proposé par Archard / 57 /. La partie hachurée représente l'énergie rétrodiffusée.*

Dans l'hypothèse où toute l'énergie est dissipée uniquement sur la surface de l'échantillon, l'élévation de température au centre de la zone bombardée est donnée par l'équation :

$$\Delta T'_o = \frac{0,099\ W}{\pi^{1/2}\ K\ a_1}$$

$a_1$, largeur du faisceau à mi-hauteur (profil gaussien de la densité électronique), est exprimé en cm, W est la puissance injectée (Watt) et K est la conductibilité thermique exprimée en cal/cm.s.°C.

En tenant compte de la rétrodiffusion des électrons, $\Delta T'_o$ devient :

$$\Delta T'_o = p \frac{0,099\ W}{\pi^{1/2}.K.a_1}$$

p représente la proportion des électrons non-rétrodiffusés.

Lorsque l'on tient compte de la pénétration des électrons dans la matière et donc d'une dissipation d'énergie en volume, la température en surface, au centre de la zone bombardée est donnée par l'expression :

$$\Delta T_o = p \cdot \frac{0,099W}{\pi^{1/2}.K.a_1} \cdot \frac{0,3}{\pi^{1/2}} \cdot \frac{\emptyset}{x_o} \quad \frac{\log\left(1 + \frac{5,57\ x_o^2}{\emptyset^2}\right)}{1 - \frac{\emptyset}{2,36\ x_o} tg^{-1}\left(\frac{2,36\ x_o}{\emptyset}\right)}$$

Dans cette expression, $x_o$ désigne le parcours total des électrons et $\emptyset$ le diamètre du faisceau incident. $x_o$ et $\emptyset$ sont exprimés en cm.

Le parcours total $x_o$ des électrons dans la cible est déterminé par la loi de Thomson-Widdington / 44, 56 / :

$$E_p^2 - E^2 = \gamma \cdot x$$

où

E représente l'énergie, exprimée en électron-volts, d'un électron primaire après un parcours x dans la cible.

$E_p$ représente l'énergie primaire des électrons incidents et

$\gamma$ est une constante dépendant de la cible.

$\gamma$ est donné par l'expression :

$$\gamma = b\ \rho\ Z/A$$

$\rho$, Z et A désignent respectivement la densité, le numéro atomique et le nombre de masse de l'élément composant la cible. b varie peu en fonction de la nature de la cible. Sa valeur est voisine de : $7,75.10^{11}\ (eV)^2.cm^2.g^{-1}$.

Le parcours total des électrons dans la cible (E = 0) sera donc :

$$x_o = \frac{E_o^2}{\gamma}$$

Nous avons calculé les valeurs de $x_o$ pour différents éléments et différentes tensions d'accélération (Tableau 1).

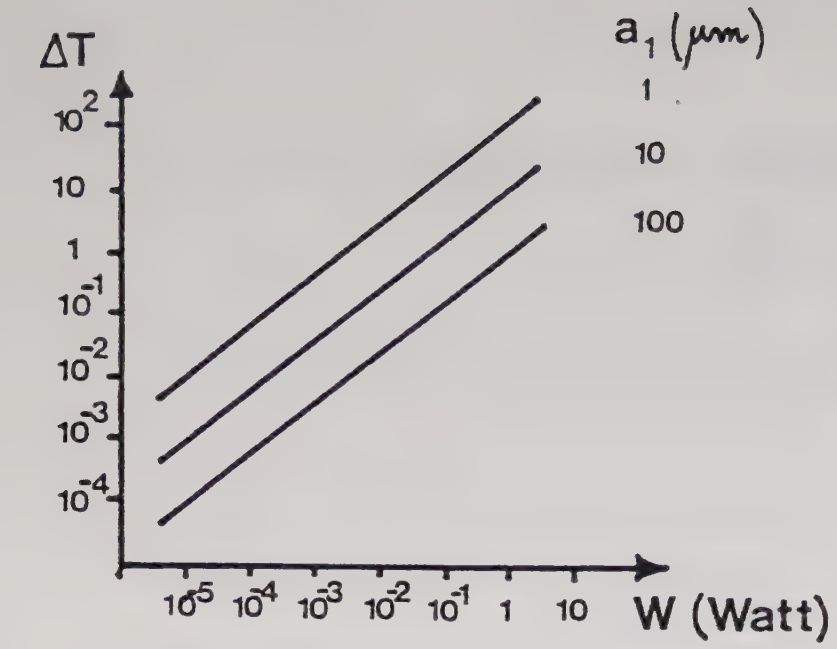
TABLEAU 1

Valeurs de $x_o$ (µm) pour Si, Al, Cu, W
à différentes énergies primaires

| $E_o$(keV) | 0,5 | 1 | 3 | 10 | 20 |
|---|---|---|---|---|---|
| Si | $28.10^{-4}$ | $1,1.10^{-2}$ | $9,9.10^{-2}$ | 1,11 | 4,44 |
| Al | $24.10^{-4}$ | $0,96.10^{-2}$ | $8,6.10^{-2}$ | 0,95 | 3,8 |
| Cu | $8.10^{-4}$ | $0,32.10^{-2}$ | $2,9.10^{-2}$ | 0,31 | 1,24 |
| W | $4.10^{-4}$ | $0,16.10^{-2}$ | $1,5.10^{-2}$ | 0,16 | 0,66 |

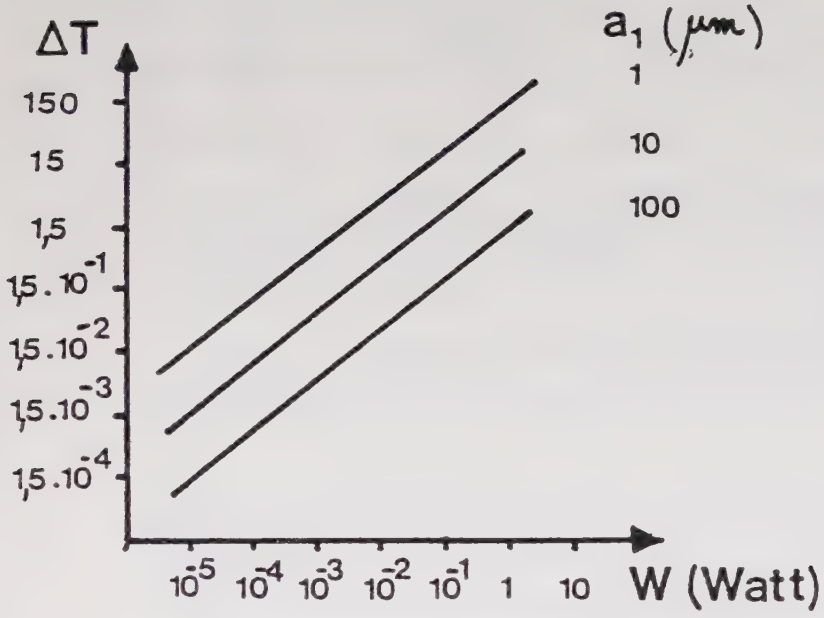
Ces valeurs montrent que pour des énergies primaires inférieures à 10 keV et des diamètres de faisceau supérieurs à 1 µm, la correction due à la pénétration des électrons n'est pas nécessaire et le modèle de dissipation de l'énergie en surface s'applique donc aux conditions usuelles en spectroscopie des électrons Auger. Dans le cas de sonde finement focalisée (< 1 µm) il faudrait tenir compte de la correction de pénétration. Ce cas n'est pas traité ici car il ne correspond pas à l'objet de ce travail.
Nous avons calculé pour différents éléments les élévations de températures atteintes dans différentes conditions de bombardement électronique (Fig. 18).

Figure 18



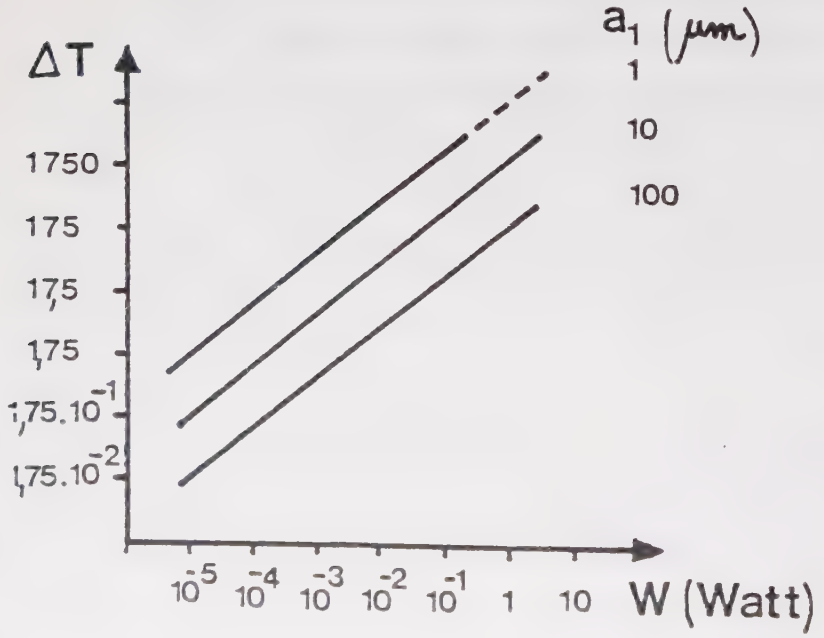

a Augmentation de température sur l'Aluminium en fonction de la puissance injectée.

K = 0,567 cal/cm.°C.s.




b Augmentation de température sur le Silicium en fonction de la puissance injectée.

K = 0,356 cal/cm.°C.s.




c Augmentation de température sur $SiO_2$ en fonction de la puissance injectée.

K = $32.10^{-4}$ cal/cm.°C.s.

## 2. L'EFFET ELECTRIQUE

L'étude des matériaux isolants en A.E.S. est souvent compliquée par l'apparition de charges au point d'impact du faisceau.

Cet effet a été très étudié / 58-65 /. Il dépend du rendement d'émission électronique secondaire $\delta$ du matériau bombardé / 66-67 /, lequel varie avec l'énergie primaire $E_p$ (Fig. 19).

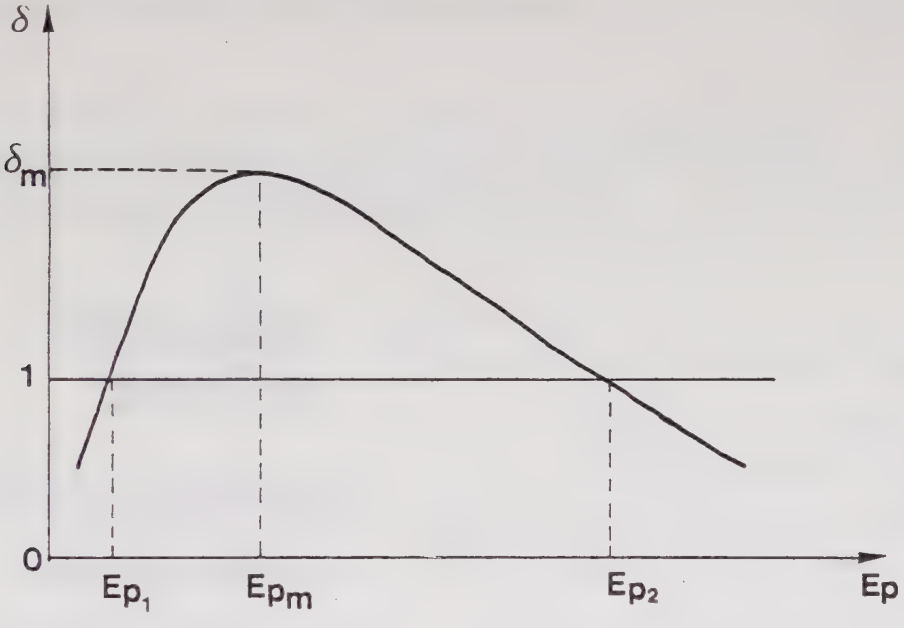



*Fig. 19 - Variations du rendement d'émission secondaire en fonction de l'énergie primaire $E_p$.*

Pour des valeurs de $\delta$ inférieures à 1, le potentiel de surface est instable du fait d'une accumulation de charges négatives. Lorsque $\delta$ est supérieur à 1, il se crée en surface un potentiel positif stable. Bien que $\delta$ puisse atteindre des valeurs $\delta_m$ très supérieures à 1, un équilibre peut s'établir car les électrons secondaires de faible énergie sont rappelés vers la surface, jouant ainsi un rôle régulateur. Le potentiel d'équilibre $V_{eq}$ est tel que le nombre d'électrons arrivant sur la surface, est égal à celui des électrons qui la quittent / 58 / et il vérifie :

$$I_p + \int_0^{e.V_{eq}} N(E)\, dE = \delta\, I_p$$

où $I_p$ représente le courant primaire et N(E) la distribution énergétique des électrons rétrodiffusés.

Outre l'apparition de potentiels de surface, les matériaux isolants peuvent être le siège d'accumulation de charges négatives profondes / 68-69 /, conséquence de la pénétration des électrons primaires dans le solide (Fig. 20). La combinaison de ces effets est responsable de la création d'un champ électrique dans le solide pouvant atteindre des valeurs très élevées ($10^5$ - $10^8$ V/cm). Ces champs sont en général supposés être à l'origine de la diffusion d'ions observée par exemple dans les verres / 70-75 /.

En pratique, on peut limiter ces effets en utilisant des intensités de courant très faibles et une tension d'accélération telle que le rendement d'émission électronique secondaire soit voisin de 1.

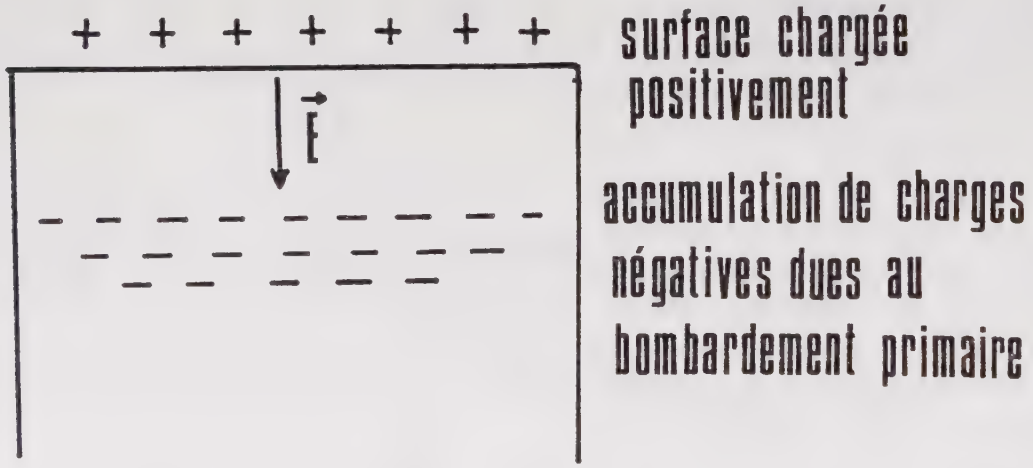



*Fig. 20 - Représentation schématique de la répartition des charges électriques lors du bombardement électronique d'un isolant dont le rendement d'émission électronique secondaire δ est supérieur à 1.*

## 3. CONTRIBUTION DU VIDE RESIDUEL : ADSORPTION STIMULEE

La sensibilité de l'A.E.S. à la composition superficielle rend indispensable l'utilisation d'un bâti sous ultra-vide ($10^{-9}$ - $10^{-11}$ Torr).

Les constituants essentiels du vide résiduel sont $H_2$, $H_2O$ et CO. $O_2$ et $CO_2$ sont présents en plus faible quantité. La teneur en $H_2O$ peut être considérablement abaissée par étuvage du bâti ou par utilisation d'un panneau cryogénique refroidi à l'azote liquide.

Le nombre $\eta$ de chocs à la paroi, pour une pression P (Torr) et une température T (K), d'un gaz de masse molaire M (g) peut être calculée à l'aide de l'équation de Hertz-Knudsen / 76 / :

$$\eta = \frac{2 \cdot 10^{22}}{(MT)^{1/2}} \times P \quad (\text{molécules.cm}^{-2}.\text{s}^{-1})$$

Pour $P = 10^{-6}$ Torr, T = 300 K et M = 30 g, $\eta$ est égal à $2.10^{14}$ molécules. $cm^{-2}.s^{-1}$. Si on considère un nombre moyen de sites d'adsorption égal à $10^{15}$ $cm^{-2}$, il faudra environ 1 à 5 secondes, selon les molécules considérées et la nature des sites d'adsorption, pour construire une monocouche en supposant le coefficient de collage égal à 1. Les valeurs des coefficients de collage varient suivant la nature du substrat et du gaz adsorbé mais elles sont généralement très inférieures à 1 (0,5 à $10^{-6}$). Le temps nécessaire pour construire une monocouche à $10^{-9}$ Torr sera donc en général très long par rapport au temps nécessaire à l'analyse A.E.S. Le vide résiduel ne peut être à l'origine d'aucune modification rapide à moins que le faisceau d'électrons ne modifie les phénomènes. De nombreux auteurs / 77-95 / ont observé, sous bombardement électronique une modification, limitée à la zone d'impact du faisceau. Ils ont attribué ce phénomène à une réaction molécules adsorbées/surface, accélérée par le bombardement.

L'explication généralement proposée repose sur la dissociation des molécules adsorbées, conséquence d'excitations électroniques produites sous bombardement et sur la réactivité accrue des espèces ainsi créées.

Coad, Bishop et Rivière / 77 / ont étudié, sur des surfaces Si (111) de propretés différentes, l'influence du bombardement électronique (2 keV, 1 µA, 1 $mm^2$) sur l'adsorption du CO ($3.10^{-10}$ Torr).

(i) Si (111) néttoyé par chauffage à 1 200°C pendant plusieurs secondes (aucune impureté décelable en A.E.S.).

(ii) Si (111) chauffé à 850°C ; ce traitement par contre, est responsable d'une contamination superficielle de carbone (Si-C).

Dans les deux cas, une très nette augmentation du signal $O_{KLL}$ est observée pendant le bombardement électronique. Cette augmentation est limitée à l'aire bombardée tandis que l'augmentation de l'intensité de la raie Auger $C_{KLL}$ semble uniforme sur toute la surface de l'échantillon (Fig. 21). Il est important de remarquer que l'oxygène n'apparaît sur le silicium propre qu'après une heure de bombardement tandis que son apparition est immédiate sur le silicium contaminé. Les cinétiques de contamination par le carbone sont également très différentes (Fig. 22). Le mécanisme proposé repose sur la dissociation des molécules de CO et la diffusion des atomes de carbone sur toute la surface de l'échantillon tandis que l'oxygène atomique reste au point d'impact de la sonde. L'apparition du pic $Si_{LVV}$ à 78 eV indique une oxydation du silicium dans la zone bombardée.

Cette étude a été reprise par Joyce et Neave / 78-79 /. Les conditions de leur étude sont très proches des précédentes (Si (111), $E_p$ = 2,25 keV, d = $10^{-4}$ $A.cm^{-2}$, $P_{CO}$ = $5.10^{-10}$ Torr) mais les résultats obtenus sont très différents. Ces auteurs ont observé une contamination par le carbone de la surface bombardée et une faible augmentation de la concentration en oxygène. De plus, les cinétiques de contamination sont beaucoup plus rapides et ne dépendent pas de la pression partielle du CO. Cette dispersion des résultats est un problème dont nous cherchons à connaître toutes les origines possibles.

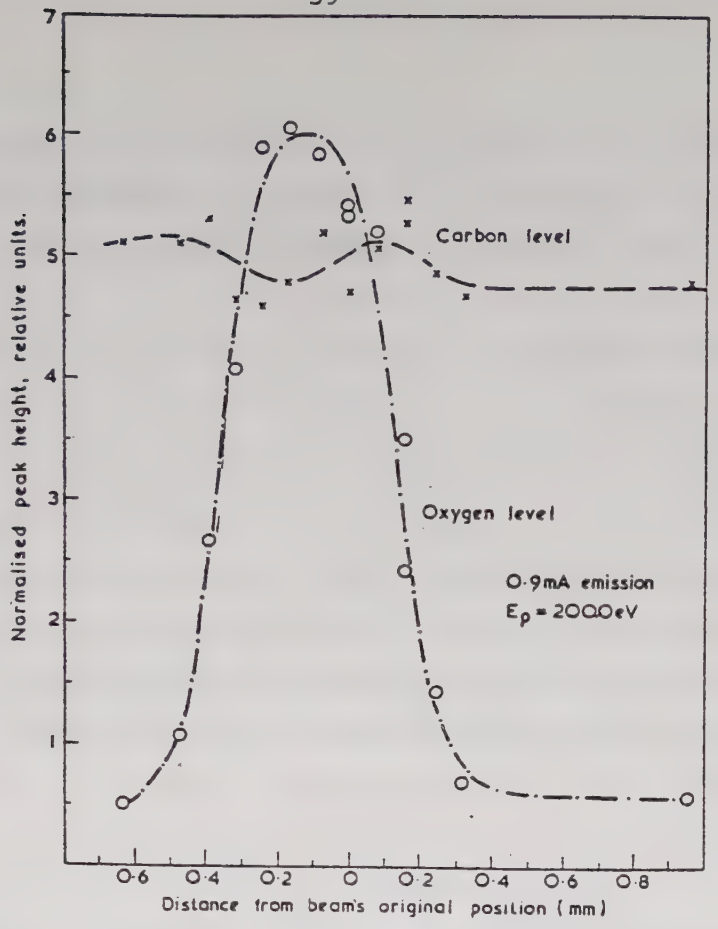
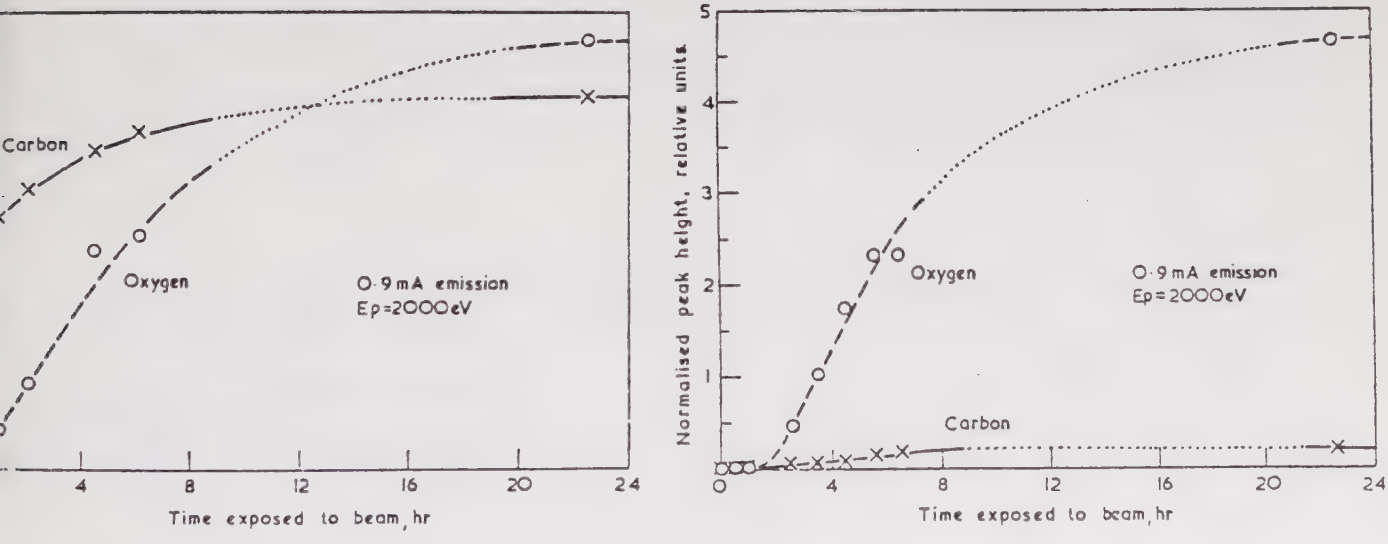



*Fig. 21 - Profil des concentrations du carbone et de l'oxygène sur Si(111) dans la zone bombardée pendant 38 heures sous une pression de $5.10^{-10}$ Torr de CO (surface initialement contaminée en C) (d'après Coad et coll. / 77 /).*




a b

*Fig. 22 - Cinétiques de contamination de Si(111) sous bombardement électronique (2 keV, 1 µA, 1 mm²), pCO = 3.10-10 Torr.*

*a) Si(111) contaminé en carbone ; b) Si(111) propre.*

*(d'après Coad et coll. / 77 /).*

Kirby et coll. / 80-81 / ont étudié l'adsorption de CO et de $O_2$ sur Si(111) et ont précisé l'influence du bombardement électronique (2,5 keV, $2.10^{-4}$ A.cm$^{-2}$) sur les cinétiques d'adsorption. Ils attribuent les phénomènes observés avec l'oxygène à une adsorption stimulée sous le faisceau. L'augmentation de l'intensité du signal $O_{KLL}$, observée à l'extérieur de la zone bombardée est très inférieure à celle observée au point d'impact du faisceau / 81 /. Les phénomènes observés lors de l'adsorption du CO sont similaires à ceux rapportés par Coad et coll. / 77 / : augmentation de la concentration d'oxygène au point d'impact et contamination uniforme de la surface par le carbone (Fig. 23-24). L'adsorption stimulée de l'oxygène ne s'accompagne pas de l'oxydation du silicium. Le modèle proposé par Coad / 77 / est complété d'une hypothèse supplémentaire : celle de la dissociation des molécules adsorbées, suivie d'une diffusion en volume de l'oxygène atomique.

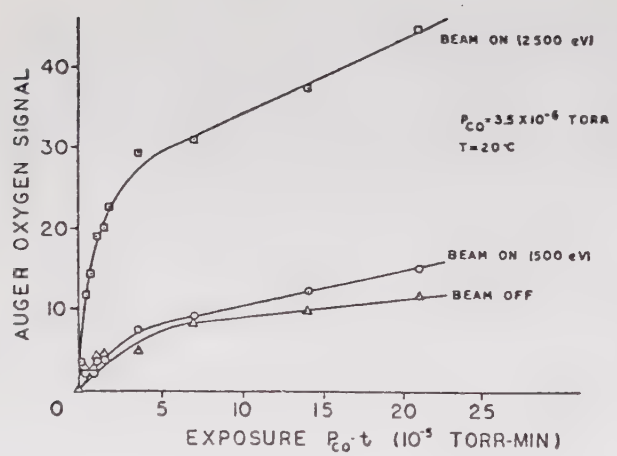



*Fig. 23 - Adsorption du CO sur Si(111).*

*Intensité de la raie $O_{KLL}$ en fonction de la durée de l'exposition (d'après Kirby et Lichtman / 80 /).*

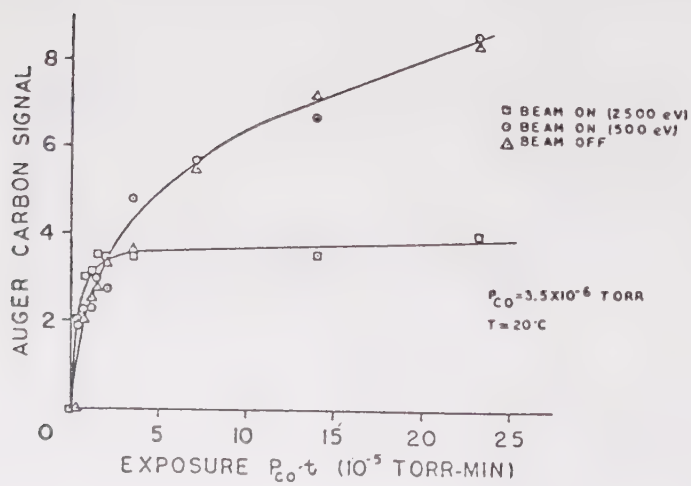



*Fig. 24 - Adsorption du CO sur Si(111).*

*Intensité de la raie $C_{KLL}$ en fonction de la durée de l'exposition (d'après Kirby et Lichtman / 80 /).*

En outre, Kirby et coll. ont montré que la cinétique d'augmentation de la concentration du carbone au point d'impact est plus lente lorsque l'énergie des électrons primaires est plus grande (Fig. 24).

Pour $E_p$ = 2 500 eV, le signal $C_{KLL}$ atteint très rapidement une valeur limite très inférieure à celle obtenue à 500 eV ou sans bombardement indiquant la possibilité d'une diffusion ou d'une désorption du carbone sous l'effet du bombardement électronique.

Munoz et Sacedon / 82 / ont aussi étudié l'influence du bombardement électronique (2,8 keV, $4.10^3$ A.cm$^{-2}$) sur Si (111) type p, 12 $\Omega$.cm$^{-1}$. La surface est nettoyée par bombardement ionique et recuit à 1 400 K. Ils ont montré l'importance de la pression d'oxygène sur le taux d'oxydation limite obtenu à l'équilibre, sous bombardement. Leur interprétation de l'oxydation du silicium et de la croissance de la couche d'oxyde est basée sur une théorie comparable à celle de Mott et Cabrera / 83 /. Elle met en jeu une diffusion d'ions $O^+$, à travers la couche d'oxyde, de la surface vers l'interface oxyde/silicium. Cette diffusion s'accompagnerait d'un tunnel d'électrons à travers l'oxyde, depuis les niveaux donneurs de surface vers les niveaux de la bande de conduction du silicium. Les ions $O^+$ sont créés par l'ionisation sous le faisceau d'électrons de l'oxygène chimisorbé. Leur diffusion est accélérée par un champ électrique, conséquence de l'apparition d'une charge positive en surface. Le bombardement électronique est la source des électrons piégés sur les niveaux de surface, l'oxygène chimisorbé jouant le rôle de piège à électrons.

D'autres auteurs / 84-86 / ont pu observer l'oxydation stimulée du silicium, exposé à $O_2$, par les électrons émis d'une jauge à ionisation.

Une étude semblable a été faite par Ranke et Jacobi / 87-88 / sur l'oxydation stimulée de GaAs (111) par l'oxygène sous le bombardement électronique (3 keV, $3,5.10^{-5}$ A.cm$^{-2}$). Pour des expositions supérieures à $10^5$ L, ils observent une augmentation de la concentration d'oxygène dans la zone bombardée. Le mécanisme proposé, dissociation de l'oxygène moléculaire adsorbé puis diffusion dans le volume de l'oxygène atomique, est analogue à celui de Kirby / 80-81/. Ces auteurs ont montré que la section efficace de

dissociation de l'oxygène moléculaire était beaucoup plus importante pour l'oxygène adsorbé ($20.10^{-16}$ $cm^2$) que pour l'oxygène dans la phase gazeuse ($0,1.10^{-16}$ $cm^2$). La contribution des espèces adsorbées est donc beaucoup plus importante que celle des espèces contenues dans la phase gazeuse.

L'adsorption stimulée de l'oxygène sur Ge (111) a été étudiée par Margoninski et coll. / 89 /. Margoninski / 90 / a montré quelle était l'influence du bombardement électronique sur l'adsorption des gaz du vide résiduel ($5.10^{-9}$ Torr, CO, $CO_2$, $H_2O$) sur cet échantillon. Les résultats et leur interprétation sont analogues aux précédents. Sur l'échantillon propre, en particulier, la contamination superficielle (C, O) n'est observable qu'après 75 mn de bombardement (1,5 keV, $2.10^{-4}$ $A.cm^{-2}$).

Verhoeven et Los / 91 / ont étudié ces effets sur Ni pendant l'exposition à l'oxygène (600 L). La cinétique d'oxydation observée sous bombardement (850 eV, 150 µA, 320 K) est 5 fois plus rapide que celle observée hors du faisceau d'électrons. Ils expliquent ce phénomène par une dissociation de l'oxygène au point d'impact électronique et une augmentation du coefficient de collage due à la modification de la structure électronique de la surface sous l'effet du bombardement. Ces auteurs / 92 / ont aussi étudié l'influence de la présence de CO et de $CO_2$ sur Ni (110) sous bombardement électronique (1,5 keV, $1,5.10^{-2}$ $A.cm^{-2}$). Les phénomènes observés sont différents pour CO et $CO_2$. Le monoxyde de carbone, après dissociation par le faisceau d'électrons donne lieu à la formation de carbure de nickel $Ni_3C$. Seul le signal $C_{KLL}$ est modifié après exposition à 100 L de CO sous bombardement électronique : une légère contamination par l'oxygène est observable à la périphérie de la zone bombardée (Fig. 25). Dans les mêmes conditions, $CO_2$ donne lieu à une oxydation du nickel. La concentration superficielle de carbone est alors supérieure à l'extérieur de l'aire bombardée. Sans le bombardement électronique, aucune oxydation n'est décelée après exposition à $10^4$ L. Cette action du faisceau d'électrons sur l'adsorption et la réaction de CO et $CO_2$ sur le nickel a été confirmée par Frederick et Hruska / 93 /.

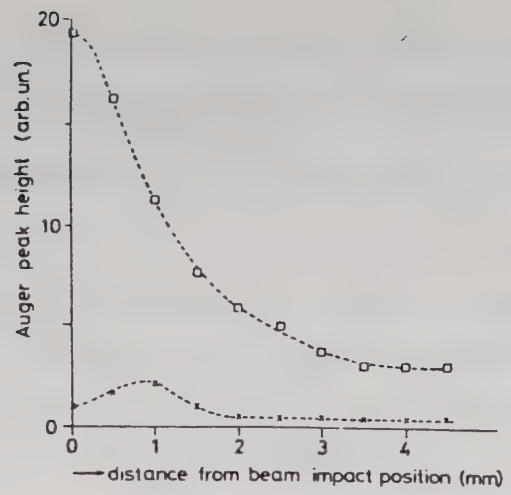



*Fig. 25 - Profils de concentration du carbone et de l'oxygène en fonction de la distance au point d'impact du faisceau d'électrons après une exposition à 100 L de CO sous bombardement électronique (40 µA, 1,5 keV) sur Ni (110) (d'après Verhoeven et Los / 92 /).*

L'adsorption stimulée de la vapeur d'eau, suivie de l'oxydation du substrat a été suivie par Tompkins / 94 / sur le nickel et par Lichstensteiger / 95 / sur CdS. Sur le nickel, sous bombardement électronique (3 keV, $10^{-2}$ A.cm$^{-2}$) la présence d'oxygène au point d'impact du faisceau n'apparaît que pour des pressions partielles de vapeur d'eau supérieures à $10^{-9}$ Torr.

L'interprétation des phénomènes observés lors de l'adsorption d'un gaz sur un substrat soumis à un bombardement électronique nécessite de grandes précautions. Les conditions expérimentales doivent être parfaitement définies ; la structure et la composition de la surface du substrat doivent être reproductibles et connues précisément.

Les mécanismes à l'origine d'adsorption stimulée sont très différents selon le système substrat /gaz considéré. Le mécanisme généralement proposé est : dissociation des molécules adsorbées, diffusion en surface ou en volume des espèces atomiques ou/et réaction chimique avec le substrat. De plus, il apparaît que, pour des systèmes analogues, la présence d'impuretés, même en faible concentration, influence considérablement la nature et la cinétique de la réaction étudiée.

# 4. LA DESORPTION STIMULEE PAR BOMBARDEMENT ELECTRONIQUE

La désorption de neutres ou d'ions, sous bombardement par des électrons lents (E < 500 eV) d'espèces adsorbées est un phénomène connu. Le transfert direct de moment d'un électron de faible énergie (< 1 keV) à un atome est beaucoup trop faible pour expliquer les phénomènes observés. L'énergie maximale transférée d'un électron de masse $m_e$ à une particule libre de masse m telle que $m >> m_e$ est donnée par l'expression suivante / 96 / :

$$\Delta E = 4 E_i m_e/m = 4 E_i/1838 M$$

où

$E_i$ représente l'énergie de l'électron incident,
M la masse molaire de l'espèce désorbée.

Un électron incident de 1 keV communiquera à un atome d'oxygène adsorbé sur une surface une énergie maximale voisine de 140 meV.

Dans la plupart des cas, l'énergie communiquée par transfert direct de moment est inférieure à l'énergie de chimisorption (1-8 eV) d'un atome sur une surface. Le transfert direct de moment, sans effet sur les liaisons de chimisorption pourra, par contre, affecter les liaisons de physisorption d'énergie beaucoup plus faible.

Menzel et Gomer / 97-98 / ainsi que Redhead / 99-100 / ont proposé un mécanisme qui expliquerait les phénomènes observés. Leur théorie est basée sur le principe de Franck-Condon : au cours de l'excitation électronique d'une molécule diatomique, la distance et la vitesse relative des atomes de la molécule restent constantes, compte tenu de la faible durée de l'excitation ($\sim 10^{-16}$ s) par rapport à la période d'oscillation de la liaison moléculaire ($\sim 10^{-13}$ s).

Le modèle de la molécule diatomique peut être étendu à la chimisorption d'un atome A sur un substrat M.

Nous avons représenté (Fig. 26) les courbes d'énergie potentielle d'interaction d'un atome A et d'un ion $A^+$ avec un substrat M.

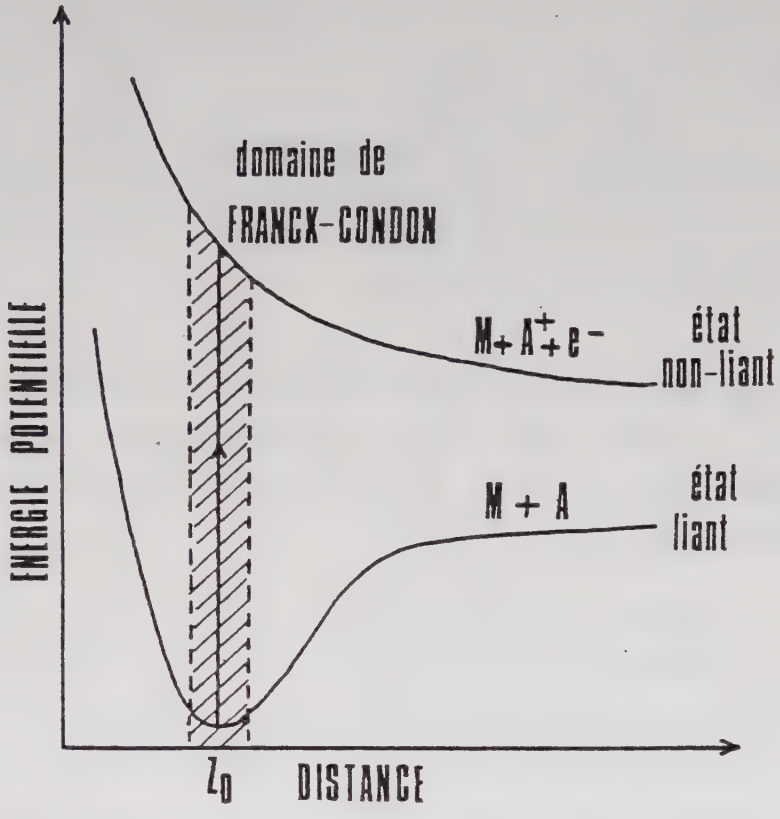



*Fig. 26 - Représentation schématique des courbes d'énergie potentielle d'interaction d'une surface M avec un atome adsorbé A (courbe M + A) et de la surface M avec l'ion $A^+$ (courbe M + $A^+$ + $e^-$). $E_d(A)$ représente l'énergie de liaison de l'atome A à la surface. $V_I(A)$ représente le potentiel d'ionisation de A.*

Considérons maintenant une transition électronique du système M + A au système M + $A^+$ + $e^-$. D'après le principe de Franck-Condon, la distance entre M et A ne varie pas au cours de cette transition. Les ions $A^+$, ainsi formés, quitteront la surface M si la courbe d'énergie potentielle d'interaction du système M + $A^+$ correspond à un état non liant (Fig. 26).

Des transitions électroniques de l'état fondamental vers des états neutres excités M + $A^*$ peuvent aussi avoir lieu.

Les principales caractéristiques de la désorption stimulée par bombardement électronique sont :

(i) des molécules, des atomes neutres, excités ou non, et des ions positifs sont désorbés de la surface. La proportion d'ions positifs parmi les espèces désorbées est toujours très faible (de l'ordre de quelques %).

(ii) la section efficace de désorption stimulée dépend essentiellement de l'espèce adsorbée et de la nature de la liaison substrat/adsorbat. Elle est plus importante pour les espèces physisorbées ou les espèces chimisorbées faiblement liées.

Le domaine des sections efficaces de désorption stimulée est étendu ($10^{-22}$ - $10^{-17}$ $cm^2$). Dans la plupart des cas, ces sections efficaces sont plus faibles que celles correspondant à l'ionisation des molécules dans la phase gazeuse ($10^{-16}$ $cm^2$).

Les sections efficaces varient en fonction de l'énergie primaire comme les sections efficaces d'ionisation en phase gazeuse. Les seuils d'excitation sont de l'ordre de 10 à 40 eV / 100, 103, 106-111 /. Le maximum des sections efficaces correspond à des énergies comprises entre 50 et 150 eV. Pour des énergies supérieures, les sections efficaces de désorption diminuent lentement. L'utilisation d'une énergie primaire élevée peut cependant donner lieu à une valeur de la section efficace supérieure à la valeur théorique, du fait de la contribution au mécanisme d'électrons rétrodiffusés dont l'énergie est supérieure au seuil / 109 /.

Nous avons résumé dans le Tableau 2 quelques résultats expérimentaux.

Les différences importantes observées entre sections efficaces de désorption stimulée et sections efficaces d'ionisation en phase gazeuse sont attribuées à la neutralisation de l'état excité par effet tunnel des électrons du substrat / 97-99 /.

Considérons le diagramme des énergies potentielles de la figure 27. Si, lors de l'excitation électronique de l'espèce A, située à la distance

TABLEAU 2

Paramètres de désorption stimulée pour quelques systèmes substrat/adsorbat.
Les énergies primaires sont comprises entre 50 et 100 eV

| Adsorbat | Substrat | Etat adsorption | Ion désorbé | Section efficace désorption d'ions($cm^2$) | Section efficace totale ($cm^2$) | Seuil (eV) | Réf. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| CO | W | 1 | $CO^+$ | $1,2.10^{-20}$ | $3 .10^{-19}$ | 15,1 | 100 |
| CO | W | 2 | $O^+$ | $1\text{-}2.10^{-20}$ | $3 .10^{-18}$ | 18,7 | 100 |
| $CO_2$ | W | 2 | $O^+$ | $1 .10^{-21}$ | $2 .10^{-18}$ | 5,7 | 111 |
| $H_2O$ | W | 1 | $H^+$ | $3 .10^{-21}$ | | 4,1 | 111 |
| CO | Mo | α | $O^+$ | | $3 .10^{-18}$ | 20,0 | 107 |
| CO | Mo | β | $O^+$ | | $6 .10^{-21}$ | 20,0 | 107 |
| CO | Mo | 4 | $CO^+$ | $8 .10^{-20}$ | $1,8.10^{-16}$ | 14,6 | 110 |
| CO | Mo | 3 | $O^+$ | $1,5.10^{-19}$ | $4 .10^{-17}$ | | 110 |
| $O_2$ | Mo | 1 | | $1,4.10^{-23}$ | $7,8.10^{-22}$ | | 99 |
| $O_2$ | Mo | 2 | | $2,6.10^{-20}$ | $1,3.10^{-18}$ | 17,6 | 99 |

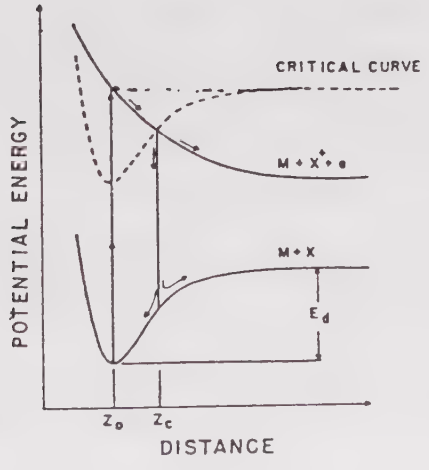



*Fig. 27 - Diagramme des énergies potentielles d'interaction d'une espèce A sur une surface M.*
*Illustration de la recombinaison M-A.*

$z_o$ de la surface du substrat M, il y a transition du système vers un état non liant $M + A^+$, on assiste, soit à la désorption de $A^+$ suivant la courbe d'énergie potentielle $M + A^+ + e^-$, soit au retour à l'état fondamental $M + A$ par neutralisation de $A^+$ par un électron du substrat.

Si la transition vers l'état fondamental a lieu à une distance z de la surface, inférieure à la distance critique $z_c$, l'énergie cinétique acquise par l'atome dans son déplacement de $z_o$ à z est insuffisante pour qu'il puisse vaincre la barrière de potentiel de l'état fondamental. Dans ce cas l'atome est à nouveau piégé sur la surface et son énergie cinétique est transformée en énergie thermique. Ce processus est responsable d'une augmentation de l'énergie thermique des atomes adsorbés.

Si la distance z à laquelle a lieu le retour à l'état fondamental est supérieure à $z_c$, l'atome A possède alors une énergie cinétique suffisante pour vaincre la barrière de potentiel de l'état fondamental. Il est alors désorbé à l'état de neutre.

Dans l'hypothèse d'un état excité ionique $A^+$, trois possibilités sont donc à envisager :

- Désorption de l'ion $A^+$ le long de la courbe d'énergie potentielle d'interaction $M + A^+ + e^-$ : cas où la recombinaison n'a pas lieu.
- Recombinaison de l'atome sur la surface avec augmentation de l'énergie thermique de l'adsorbat : cas où la recombinaison a lieu pour $z < z_c$
- Désorption de l'atome neutre A dans l'état fondamental, si la recombinaison a lieu pour $z < z_c$.

Ces différents processus expliquent les différences observées entre les sections efficaces de désorption stimulée et les sections efficaces d'ionisation des gaz ainsi que l'importance de la désorption d'espèces neutres par rapport à la désorption d'ions positifs.

L'étude de phases adsorbées par spectroscopie d'électrons doit donc tenir compte de ces phénomènes et les conditions du bombardement électronique doivent être choisies en fonction de l'énergie de la liaison de l'adsorbat au substrat.

Les variations du taux de recouvrement d'une surface par une espèce adsorbée en fonction du temps de bombardement électronique sont données par la relation :

$$\theta(t) = \theta_o \exp \frac{-J\sigma}{e} t$$

$\theta_o$ et $\theta(t)$ représentent respectivement les taux de recouvrement de la surface à l'instant initial et après une durée t de bombardement

$\sigma$ est la section efficace de désorption stimulée ($cm^2$) de l'espèce considérée

e est la charge de l'électron ($1{,}6.10^{-19}$ C)

J est la densité de courant ($A.cm^{-2}$).

Pour les espèces faiblement liées dont la section efficace de désorption est supérieure à $10^{-19}$ $cm^2$, il est indispensable d'utiliser de faibles densités de courant J ($\leq 10^{-4}$ $A.cm^{-2}$) pour éviter une modification importante du taux de recouvrement de la surface.

Les sections efficaces de désorption des impuretés d'une matrice ou des espèces liées chimiquement à un substrat sont généralement très faibles ($\sim 10^{-22}$ $cm^2$) autorisant ainsi l'utilisation de densités de courant de l'ordre de $10^{-2}$ à $10^{-1}$ $A.cm^{-2}$.

Les mécanismes de désorption stimulée dépendent du système substrat/adsorbat étudié. Sur les semi-conducteurs, d'autres interprétations ont été données / 112-114 /. Sous l'effet du bombardement électronique, il y a création d'un excès de porteurs de charge au voisinage de la surface / 114 /. Ces porteurs peuvent ioniser les espèces adsorbées et, par suite, entraîner leur désorption.

Cette hypothèse a été utilisée par Holmstrom et coll. / 112 / pour expliquer la désorption d'oxygène de ZnO et par Lagowski et coll. / 113 / pour la désorption d'oxygène adsorbé sur CdS.

Les faibles valeurs des seuils de désorption stimulée (5-20 eV) indiquent que les excitations électroniques responsables du phénomène concernent les niveaux de valence des atomes.

Les travaux de Franchy et Menzel / 115 / ont montré néanmoins une augmentation importante de la section efficace de désorption des ions $O^+$ d'une monocouche de CO pour des énergies incidentes supérieures à l'énergie d'ionisation du niveau 1s de l'oxygène. L'interprétation de ces résultats met en jeu la relaxation par émission Auger conduisant à un état final $C^+$ et $O^+$. Il y a alors désorption des ions de la surface par explosion Coulombienne. Ce mécanisme peut avoir lieu dans des matériaux covalents ou ioniques.

Knotek et Feibelman / 116-119 / ont proposé un mécanisme de désorption stimulée d'ions positifs $O^+$ de la surface d'oxydes de métaux de transition de degré d'oxydation maximum. Dans ces oxydes, le cation métallique est ionisé dans la configuration du gaz rare qui le précède dans la classification périodique des éléments (ex. : $Ti^{4+}$ dans $TiO_2$). Dans un tel oxyde métallique, la production d'oxygène chargé positivement n'est possible que par ionisation multiple. Plusieurs processus, tels que la désexcitation Auger intra-atomique ou inter-atomique, peuvent être à l'origine de cette ionisation multiple.

Le mécanisme Auger inter-atomique aura lieu à la suite de la création d'une lacune sur le dernier niveau occupé du cation. La désexcitation par mécanisme Auger de cette lacune mettra en jeu les électrons de valence ($O_{2p}$) de l'oxygène, le cation n'ayant plus d'électrons de valence susceptibles de venir combler la lacune initiale (Fig. 28). Le processus de désexcitation inter-atomique est alors plus probable que celui de désexcitation inter-atomique du fait de la faible densité dans la bande de valence. Un tel mécanisme permet une double ionisation des ions $O^{2-}$ qui deviennent $O^o$. Sachant que dans les oxydes tels que $TiO_2$ la stoechiométrie peut ne pas être respectée et que l'oxygène existe à l'état $O^{(1+x)-}$ ($x \leq 1$), la création d'ions $O^+$ est donc probable.

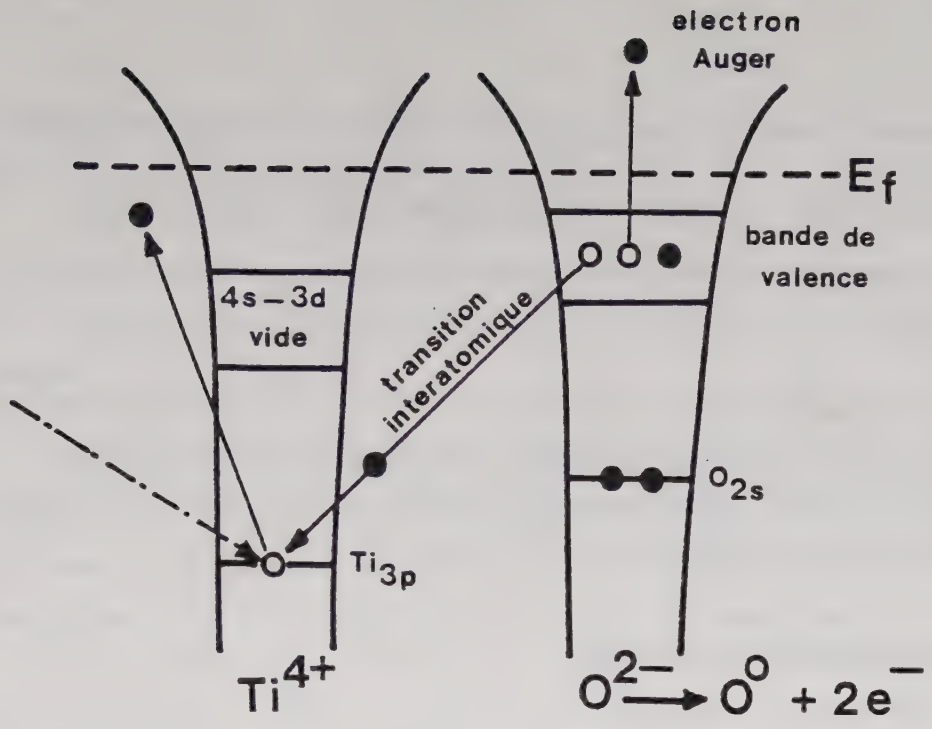



*Fig. 28 - Illustration du mécanisme de Knotek et Feibelman.*

Sur $TiO_2$, l'énergie cinétique d'un ion $O^+$, désorbé à partir d'un mécanisme de désexcitation Auger intra-atomique d'une lacune $O_{2s}$, est très faible (0,5 eV). Très peu d'ions $O^+$ sont détectés à partir du seuil d'excitation du niveau $O_{2s}$. L'énergie de liaison du niveau $Ti_{(3p)}$ étant supérieure de 12 eV à celle du niveau $O_{(2s)}$, l'énergie cinétique des ions $O^+$ créés lors du mécanisme de désexcitation Auger inter-atomique d'une lacune $Ti_{(3p)}$ est plus importante que dans le cas du mécanisme Auger intra-atomique et la probabilité de désorption d'ions $O^+$ à partir du seuil d'ionisation du niveau $Ti_{(3p)}$ est beaucoup plus grande. La contribution du mécanisme inter-atomique est essentielle. Les résultats expérimentaux sont en accord avec les calculs de l'énergie cinétique maximum des ions $O^+$ créés lors de chacun des mécanismes, intra-atomique ou inter-atomique / 116 /.

Le mécanisme de Knotek et Feibelman, a une contribution très importante dans les processus de désorption stimulée sur les surfaces d'oxydes ionocovalents ou ioniques. Il pourra, dans certaines conditions, être responsable d'une décomposition importante de ces oxydes.

# 5. DECOMPOSITION INDUITE PAR LE FAISCEAU D'ELECTRONS

La décomposition de matériaux isolants, tels que verres, certains oxydes métalliques et sels d'alcalins, est un phénomène très étudié. Cette décomposition se traduit par une modification souvent importante des concentrations initiales des éléments de la cible.

## 5.1 - La décomposition des verres

L'influence des rayonnements ionisants sur les propriétés physico-chimiques des verres, fait l'objet de nombreux travaux. Les résultats obtenus sont très proches les uns des autres, mais leurs interprétations souvent différentes.

Une des premières études est due à J.L. Lineweaver / 68 / en 1962. Il a observé les modifications de la zone bombardée : déplacement de la surface initiale de l'échantillon, apparition d'une zone sombre dans le volume bombardé. La profondeur sur laquelle s'étend cette zone augmente avec le temps de bombardement pour tendre vers la profondeur maximum de diffusion des électrons incidents (Fig. 29). Ces modifications s'accompagnent d'une importante désorption d'oxygène de la surface de l'échantillon.

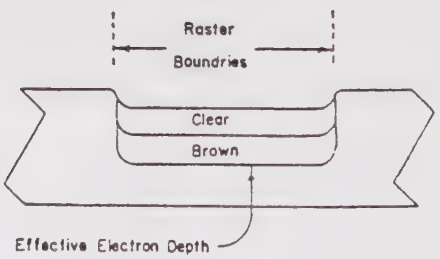



*Fig. 29 - Schéma de la section de la zone bombardée sur un verre (d'après Lineweaver / 68 /).*

La charge négative créée à la profondeur maximale de diffusion des électrons entraîne la diffusion des ions alcalins de la surface vers

cette charge négative. Les atomes d'oxygène qui étaient liés aux alcalins réagissent entre eux et forment de l'oxygène qui est désorbé dans le vide.

Les résultats obtenus en microanalyse X par Varshneya et coll. / 120 / sur des verres $K_2O$-SrO-$SiO_2$ sont en accord avec la théorie de Lineweaver.

Le modèle de Lineweaver ne suffit cependant pas à expliquer tous les phénomènes observés dans les verres soumis au bombardement électronique. Les travaux de Borom et Hanneman / 121 /, en particulier, ont mis en évidence un comportement de certains verres vis-à-vis du bombardement électronique, opposé à celui prévu par la théorie de Lineweaver. Sur des variétés de verres du type $Na_2O$-FeO-$SiO_2$, les auteurs ont observé des comportements très différents selon la composition du verre. La nécessité de compléter l'interprétation de la décomposition des verres est renforcée par l'observation générale de l'effet réducteur du faisceau électronique sur les verres / 122 / et sur la silice pure / 58-61, 64, 65, 123, 124 / (Fig. 30 et 31).

Une explication du phénomène, basée sur la rupture de la liaison Si-O par un mécanisme d'excitation électronique analogue à celui utilisé en désorption stimulée, a été proposé par S. Thomas / 65 / et par Carrière et Lang / 58 /. Après rupture de la liaison Si-O, on observe une diffusion de l'oxygène vers la surface où il est désorbé vers le vide. La réduction de $SiO_2$, consécutive à la désorption de l'oxygène, se traduit en spectroscopie des électrons Auger par l'apparition dans la distribution des électrons réémis d'un pic à 92 eV caractéristique du silicium non oxydé (Fig. 31) et par la diminution du déplacement des raies du spectre. Ce déplacement, observé sur $SiO_2$ avant apparition du silicium non oxydé, est dû à l'établissement d'une charge positive sur la surface bombardée (Fig. 30).

La diffusion de l'oxygène, après rupture de la liaison Si-O peut être accélérée par l'élévation de température et les champs électriques qui apparaissent au point d'impact du faisceau.

Ce mécanisme permet d'expliquer les diminutions de la concentration des alcalins dans les verres soumis au bombardement électronique. Les élec-

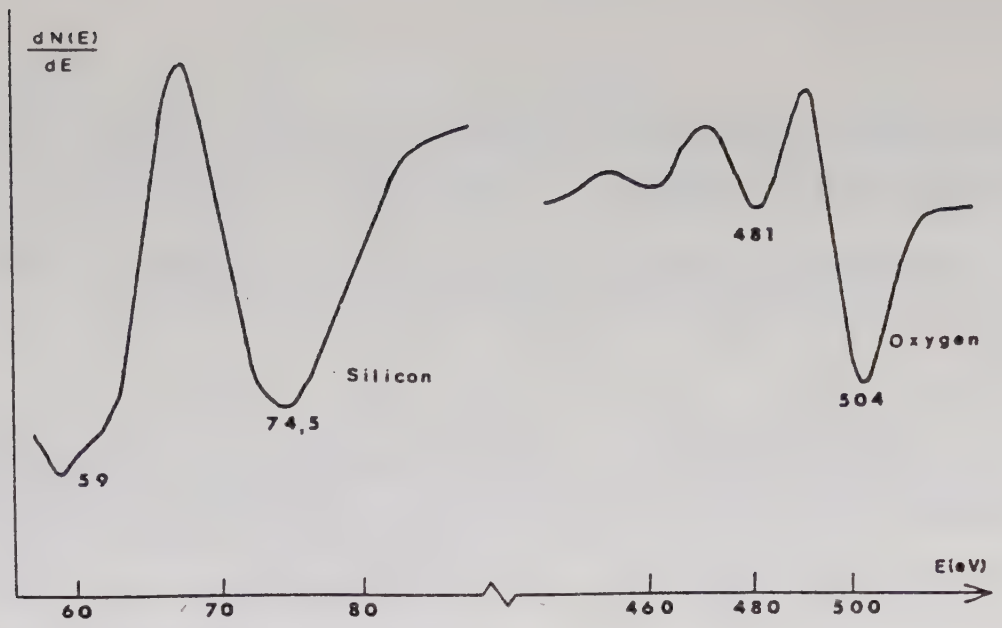



*Fig. 30 - Spectre Auger d'une surface de quartz après fracture sous ultra-vide ($E_p$ = 1 000 eV - $I_p$ = 2 µA) (d'après Carrière et Lang / 58 /).*

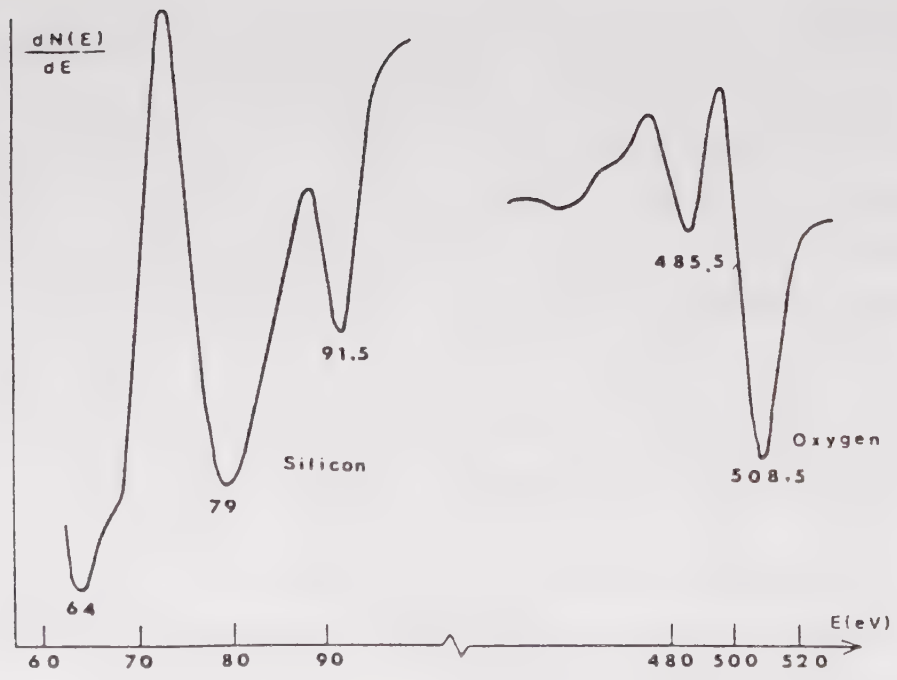



*Fig. 31 - Spectre Auger du quartz après bombardement électronique ($E_p$ = 1 000 eV - $I_p$ = 30 µA) (d'après Carrière et Lang / 58 /).*

trons incidents peuvent, en effet, par excitation électronique, rompre la liaison ionique alcalin/oxygène / 125 /. Il y a ainsi création de paires d'ions oxygène/alcalin. Après piégeage d'un trou par l'oxygène sur son orbitale 2p anti-liante / 126-127 /, l'ion alcalin n'est plus lié à l'oxygène. On est alors en présence d'une configuration $Si^{4+}O^{1-}Na^{+}$.

Les défauts ainsi créés ne sont pas stables et la liaison alcalin-oxygène se reconstruit généralement. Cependant, en surface la stabilité des défauts est plus grande / 128 / ; les ions alcalins non liés peuvent alors être désorbés vers le vide ou bien diffuser dans le volume.

Ce modèle, basé sur le mécanisme de Menzel-Gomer / 97-98 / et Redhead / 99-100 /, bien qu'il explique l'origine de la rupture des liaisons Si/O et Na/O ne suffit pas à expliquer la désorption de l'oxygène sous forme d'ions $O^{+}$. En effet, dans des matériaux tels que $SiO_2$, l'oxygène possède 1 ou 2 charges négatives. La désorption d'ions $O^{+}$ nécessite le transfert de 2 à 3 électrons.

Le mécanisme de Knotek et Feibelman / 116-119 / permet d'expliquer les phénomènes observés sur les verres, sur $SiO_2$ et, en particulier, la désorption des ions à partir de la configuration $Si^{4+}O^{1-}$ précedemment décrite. Après formation d'ions $O^{+}$, consécutive à l'ionisation du niveau 2p de $Si^{4+}$ et à la transition Auger inter-atomique, il y a explosion Coulombienne des ions $Si^{4+}$, $O^{+}$ et $Na^{+}$.

D'une manière générale, le modèle de Knotek et Feibelman peut s'appliquer à la décomposition de matériaux à caractère ionique, soumis au bombardement d'électrons. Le matériau bombardé sera très sensible au bombardement, si son caractère ionique est suffisant pour que la probabilité d'une transition Auger inter-atomique soit grande.

On peut ainsi expliquer la décomposition de $Al_2O_3$ observée par A. Van Ooström / 129 /. Sous l'effet du bombardement électronique, il y a apparition du pic $Al_{LVV}$ à 68 eV caractéristique de l'aluminium non oxydé. L'intensité de ce pic augmente avec la dose reçu par l'échantillon alors que les raies Auger $Al_{LVV}$ situées à 54 eV, caractéristique de l'aluminium oxydé, et $O_{KLL}$ voient leur intensité diminuer (Fig. 32).

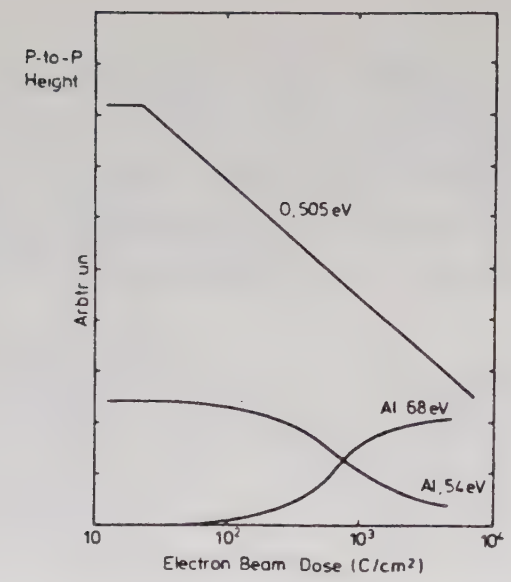



*Fig. 32 - Evolution de la surface d'$Al_2O_3$ soumis au bombardement électronique (d'après Van Oostrőm / 129 /).*

La dose maximale utilisable sans dissociation de $Al_2O_3$ est de 10 $C/cm^2$. Elle sera plus importante pour les composés ionocovalents où la différence des électronégativités de l'anion et du cation est plus faible. Ainsi, pour $SiO_2$, Mogami et Sekine / 130 / ont montré que la dose critique est de 100 $C/cm^2$.

L'ionisation multiple de l'oxygène dans les oxydes métalliques peut aussi avoir lieu par transition Auger intra-atomique consécutive à la création d'une lacune sur la couche K de l'anion oxygène. Ce mécanisme est toutefois moins probable car la section efficace d'ionisation du niveau K de l'oxygène est inférieure à celle des niveaux énergétiques considérés pour le cation (Ti 3p, Si 2p, Al 2p, etc...). En outre, l'énergie transferrée à l'ion $O^+$ par un mécanisme intra-atomique est souvent très faible (< 1 eV).

5.2 - Décomposition des halogénures d'alcalin

Les halogénures d'alcalins sont très sensibles au bombardement électronique. Leur décomposition est un phénomène connu en spectroscopie des électrons Auger et en diffraction d'électrons lents.

Palmberg et Rhodin / 131 / ont étudié la décomposition de KCl. De même, Townsend et Kelly / 132 /, Gallon et coll. / 133-134 /, Tokutaka

et coll. / 135 / et Higginbotham et coll. / 136 / ont étudié le comportement de LiF, NaF et KCl soumis au bombardement électronique.

Les résultats obtenus montrent que des effets électroniques et thermiques sont responsables des phénomènes observés.

Différents mécanismes d'excitation électronique ont été proposés.

Durup et Platzman / 137 / ont pensé à un mécanisme d'ionisation en couche profonde des ions de la matrice. Cette ionisation, suivie d'une désexcitation Auger, modifie considérablement le cortège électronique de l'atome ionisé ainsi que celui de ses proches voisins. Lorsqu'il y a ionisation d'un ion halogène en couche profonde, la désexcitation par émission Auger, porte la charge de cet ion de -1 à +1. Les forces électrostatiques qui s'exercent alors sur cet ion peuvent entraîner une explosion Coulombienne et le déplacement de cet ion.

Plusieurs processus Auger de désexcitation des lacunes sont possibles. En particulier, un mécanisme Auger inter-atomique est probable lorsque l'ionisation de l'ion alcalin a lieu sur les niveaux externes. Ce mécanisme conduit aussi à la formation d'un ion halogène de charge +1.

Un autre mécanisme, proposé par Varley / 138-139 /, est basé sur l'ionisation multiple des ions halogènes sous l'effet d'un seul impact et la création de centres F. Ce mécanisme diffère du précédent par son rendement et par une énergie dissipée plus faible.

La quantité d'énergie dissipée est un paramètre important car elle conditionne la diffusion des ions après rupture des liaisons et, par conséquent, la nature et la cinétique des phénomènes observés.

# 6. RESUME ET CONCLUSIONS

L'interaction du faisceau d'électrons, utilisé en spectroscopie Auger ou en microscopie Auger à balayage, avec l'échantillon bombardé, donne lieu à de nombreux processus d'excitation électronique qui sont parfois à l'origine d'une modification de la composition et de la structure chimique de la surface analysée. Ces effets sont, bien entendu, néfastes à l'analyse Auger, tant sur un échantillon technologique que sur un échantillon idéal tel qu'un monocristal de composition chimique et de structure bien définies.

L'existence de tels effets est mise en évidence, en spectroscopie Auger, par une évolution du spectre d'émission secondaire pendant le bombardement électronique : variation de l'intensité des raies, disparition ou apparition de raies, déplacement en énergie de certaines d'entre elles.

Les conséquences de ces phénomènes sur la validité de l'analyse Auger sont considérables et l'on comprend aisément que des précautions soient indispensables afin de les minimiser. Il serait, en particulier, spécieux de développer une méthode d'analyse Auger quantitative sans tenir compte de ces effets dont l'existence nuirait, dans certains cas, à la validité de l'analyse.

Bien que ces effets aient fait l'objet de nombreux travaux depuis quelques années, la compréhension des mécanismes qui les régissent reste difficile. Cette difficulté est due principalement à leur grand nombre et à leur concomitance.

Il est encore très difficile d'établir un modèle précis pour les différents types de phénomènes observés, dans la mesure où ceux-ci dépendent de paramètres dont la connaissance et le contrôle restent complexes.

Il est, en effet, très malaisé d'expliquer la diversité des résultats obtenus quant à l'adsorption stimulée de CO et $O_2$ sur Si (111)

sous bombardement électronique / 77-82 /, diversité constatée malgré des conditions expérimentales souvent analogues / 77-79 /. En dépit des précautions prises dans la mise en oeuvre de ces études, le contrôle de certains paramètres, tels que la nature et la concentration des impuretés résiduelles de la surface bombardée, est limité par la sensibilité de la méthode d'analyse utilisée. Dans les études d'adsorption, d'oxydation ou plus généralement de réaction chimique rapportées dans ce chapitre, la caractérisation de la surface bombardée est faite par spectroscopie Auger et il est probable que la présence d'impuretés, en concentration inférieure à la limite de détection de cette méthode, modifie considérablement la nature et la cinétique des phénomènes observés.

Ces différentes études, effectuées en particulier sur les réactions gaz/surface stimulées par le bombardement électronique, ont mis en évidence une diffusion des espèces atomiques issues de la décomposition des molécules de gaz adsorbé. Cette diffusion a lieu en volume pour certaines espèces et en surface pour d'autres. L'oxygène provenant de la décomposition de CO diffuse en volume dans Si (111) sous le faisceau d'électrons tandis que le carbone diffuse en surface et semble se répartir à la périphérie de la zone bombardée / 77 /. Il est pensable que de pareils effets puissent se produire sur les impuretés d'un échantillon, si celles-ci sont faiblement liées à la matrice.

La désorption stimulée d'espèces est un effet important du bombardement électronique. Il existe cependant peu de travaux théoriques concernant les courbes d'énergie potentielle d'interaction gaz/surface. Seuls les résultats expérimentaux obtenus pour un certain nombre de systèmes substrat/adsorbat permettent de prévoir les effets du bombardement électronique dans certaines études d'interaction gaz/surface. Les sections efficaces de désorption stimulées peuvent être trouvées dans la littérature / 96-109 / ou estimées à l'aide des sections efficaces d'ionisation en phase gazeuse / 140 /. En général, on peut considérer que des espèces faiblement liées ont une section efficace de désorption stimulée élevée ($10^{-16}$ $cm^2$) tandis que des systèmes plus stables présentent des sections efficaces beaucoup plus faibles ($10^{-21}$-$10^{-22}$ $cm^2$). Les travaux de Redhead / 99 /, Young / 102 /,

Moore / 103 / et Petermann / 104 / montrent que des impuretés incorporées à la matrice sont déplacées avec un rendement dont le domaine s'étend de $10^{-9}$ à $10^{-5}$ par électron incident. Ce rendement varie de $10^{-4}$ à $10^{-3}$ pour des espèces fortement chimisorbées et il devient voisin de $10^{-2}$ pour les espèces faiblement chimisorbées.

L'étude par spectroscopie Auger des réactions gaz/surface nécessite donc des précautions particulières . Il sera indispensable d'adapter les paramètres du faisceau d'électrons ($E_p$, densité, dose) afin de réduire l'importance de ces phénomènes.

L'étude de certains matériaux, de caractère généralement isolant, présente également de nombreuses difficultés dont certaines sont dues à des effets thermiques et électriques. Parmi les problèmes posés par l'analyse des matériaux isolants, la décomposition des halogénures d'alcalins de certains oxydes ($Al_2O_3$, $SiO_2$, $V_2O_5$, $TiO_2$) et de sels tels que $Na_2WO_4$, $Li_2WO_4$, $Li_2CrO_2$, $CuSO_4$, $CdSl_2$ et $Pb(NO_3)$ / 244 / est un effet très pénalisant de l'analyse Auger. En effet, si parmi ces matériaux, certains ne sont décomposés que pour des doses importantes ($SiO_2$, $Al_2O_3$), d'autres ($Li_2WO_4$, $Na_2WO_4$, $Li_2CrO_2$) sont très sensibles au bombardement électronique, même pour des doses très faibles. Dans de nombreux cas, l'ionisation en couche interne des atomes, mécanisme de base de l'A.E.S., semble être à l'origine des effets observés.

Il est impossible, dans ces conditions, d'éviter la décomposition de l'échantillon par le faisceau d'électrons. Seule l'utilisation d'une faible dose permet de minimiser cet effet.

Un point important demeure : la mise en évidence de l'étape initiale du dégât créé par le faisceau d'électrons. Généralement, le dégât est contrôlé par spectroscopie Auger, mais nous montrerons dans le Chapitre III que les modifications des contrastes de microscopie électronique à balayage permettent une détection beaucoup plus rapide et plus sensible des effets du faisceau.

CHAPITRE III

# APPLICATION DE LA MICROSCOPIE AUGER A BALAYAGE A L'ETUDE DES EFFETS DU BOMBARDEMENT ELECTRONIQUE SUR UN ECHANTILLON Si (100)

## - INTRODUCTION

En microscopie Auger à balayage, les doses utilisées sont souvent très importantes car il demeure difficile de travailler avec des intensités primaires inférieures à $10^{-9}$ A. Dans ces conditions, des modifications induites par le bombardement électronique sont très probables.

L'étude de ces effets sera cependant facilitée en microscopie Auger à balayage car le couplage d'un spectromètre d'électrons avec le microscope électronique à balayage permet la corrélation des modifications observées en A.E.S. aux variations du contraste M.E.B. au point d'impact du faisceau ainsi qu'une analyse précise de la redistribution des espèces dans la zone bombardée.

Le seuil de variation observable du contraste M.E.B. correspond à une variation locale du rendement d'émission électronique secondaire $\delta$ de l'ordre de 1 % / 142-143 /. Le contraste des images M.E.B. est plus sensible que la spectroscopie des électrons Auger aux modifications locales provoquées par le faisceau d'électrons car le rendement total d'émission électronique est $10^4$ à $10^5$ fois plus élevé que le rendement Auger.

L'observation des images M.E.B. montre que les variations de $\delta$ se traduisent par un éclaircissement ou un assombrissement de la zone bombardée. Ces variations de contraste sont généralement attribuées à des modifications locales des concentrations de l'oxygène et du carbone mesurées en A.E.S. L'influence des gaz résiduels est usuellement mise en cause / 144 /.

Nous présentons dans ce chapitre une étude des effets du bombardement électronique sur la concentration et la répartition du carbone et de l'oxygène sur la surface d'un monocristal Si (100) type p, 4 $\Omega.cm^{-1}$.

Les modifications provoquées sur la surface par les électrons incidents sont suivies à travers les variations du rendement total d'émission électronique $\delta$ en fonction des principaux paramètres du bombardement

*($E_p$, $I_p$, diamètre du faisceau, dose). Les éventuelles modifications de composition chimique associées à ces variations de δ sont étudiées en A.E.S.*

*Nous avons étudié la redistribution du carbone et de l'oxygène sous l'effet du bombardement électronique. La contribution du vide résiduel aux phénomènes observés est contrôlée.*

*Les mécanismes de création de défauts, à l'origine de diffusions stimulées, dans les semi-conducteurs soumis à un bombardement électronique de faible énergie (< 20 keV), susceptibles de rendre compte des phénomènes observés, sont présentés dans le dernier paragraphe.*

---

## 1. MISE EN OEUVRE EXPERIMENTALE

---

Cette étude a été faite dans un microscope Auger à balayage analogue à ceux décrits dans le Chapitre I. Le vide est voisin de $5.10^{-10}$ Torr.

L'utilisation d'intensités primaires faibles est indispensable pour suivre les effets du bombardement à l'aide de la cinétique de modification du rendement total d'émission secondaire δ. La valeur de δ est obtenue à l'aide de la mesure de l'intensité $I_p$ du courant primaire et de l'intensité $I_a$ du courant échantillon. Elle vérifie l'égalité :

$$\delta = \frac{I_p - I_a}{I_p}$$

$I_p - I_a$ représente l'intensité $I_s$ du courant total d'émission électronique secondaire.

La corrélation des variations du contraste des images M.E.B. avec une modification de la distribution N(E) nécessite l'étude de celle-ci sur le domaine complet des énergies ($0 \rightarrow E_p$). Nous nous sommes plus particulièrement intéressés au domaine des électrons secondaires de très basse énergie, aux raies Auger des éléments présents sur les surfaces étudiées et au pic élastique.

# 2. RESULTATS

## 2.1 - Influence de l'énergie primaire sur le rendement d'émission électronique secondaire

Le rendement d'émission électronique secondaire $\delta$ varie en fonction de l'énergie primaire des électrons incidents. Sur l'échantillon Si (100), recouvert de sa couche de contamination atmosphérique ($SiO_2$ + C) nous avons montré que les variations de $\delta$ vérifiaient la loi

$$\delta = \delta_o \cdot E_p^{-\alpha}$$

avec $\alpha$ voisin de 1 pour un domaine d'énergie primaire s'étendant de 500 eV à 5 keV.

## 2.2 - Influence du diamètre du faisceau et du temps de bombardement

Sur la surface Si (100) contaminée, les variations de $\delta$ en fonction du diamètre $\emptyset$ du faisceau d'électrons et de la durée t du bombardement vérifient la loi :

$$\delta = A \cdot t^{-\beta} \cdot \log \emptyset$$

où A est une constante et $\beta$ un paramètre fonction de l'énergie primaire $E_p$. $\beta$ varie de 0,1 à 0,25 lorsque $E_p$ varie de 3 keV à 0,6 keV (Fig. 33, 34 et 35).

## 2.3 - Etude en spectroscopie d'électrons des effets du bombardement

### 2.3.1 - Spectroscopie des électrons Auger

Les modifications du rendement d'émission électronique secondaire et du contraste sont très rapides et beaucoup plus sensibles au bombardement électronique que ne le sont les raies Auger. Ainsi, lorsqu'une variation d'un pic Auger est observable sous l'effet du bombardement élec-

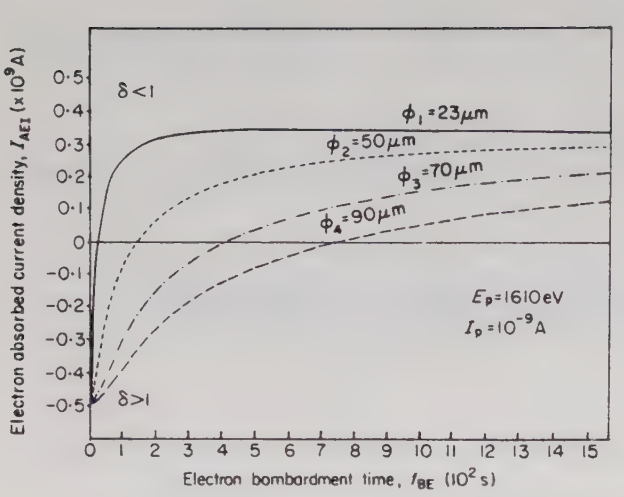



Fig. 33 - Variations du courant absorbé en fonction de la durée du bombardement pour différentes tailles du faisceau d'électrons.
($E_p$ = 1 610 eV - $I_p$ = $10^{-9}$ A).

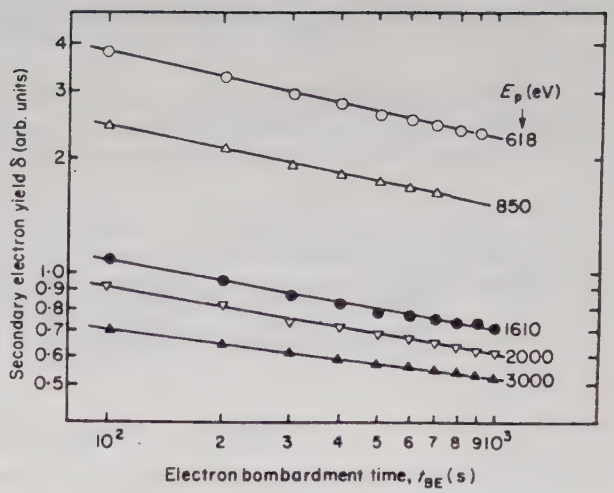



Fig. 34 - Variations du rendement d'émission électronique secondaire δ en fonction de la durée du bombardement électronique pour différentes tensions d'accélération et une taille de spot constante (50μ m).

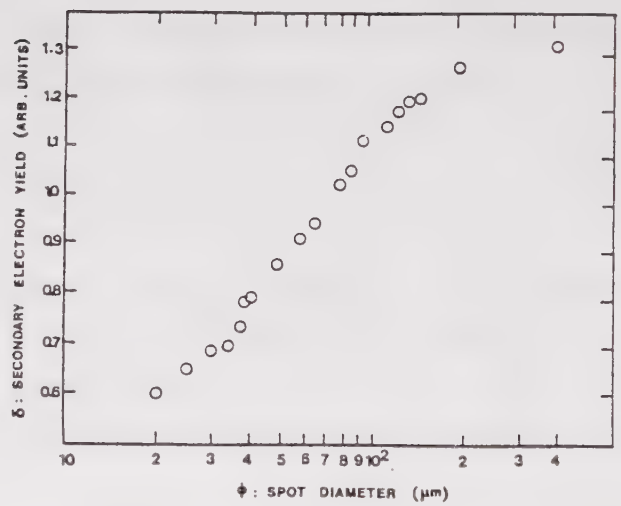



Fig. 35 - Variations du rendement d'émission électronique secondaire en fonction de la taille du spot. Les points sont obtenus pour $E_p$ = 1 610 eV ; $I_p$ = 10-9 A et t = 100 s.

tronique, elle correspond généralement à un stade avancé de la modification de la surface. La spectroscopie des électrons Auger permet néanmoins la corrélation des modifications de contrastes des images M.E.B. avec une éventuelle variation des concentrations des éléments présents sur la surface bombardée.

Nous avons étudié la redistribution des espèces au point d'impact du faisceau d'électrons sur le monocristal Si (100). Nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux comportements de l'oxygène et du carbone dans la zone bombardée et dans son voisinage. Afin d'enrichir sélectivement la surface en carbone ou en oxygène, nous avons soumis l'échantillon à différents traitements.

(i) Si(100) propre contrôlé en A.E.S.

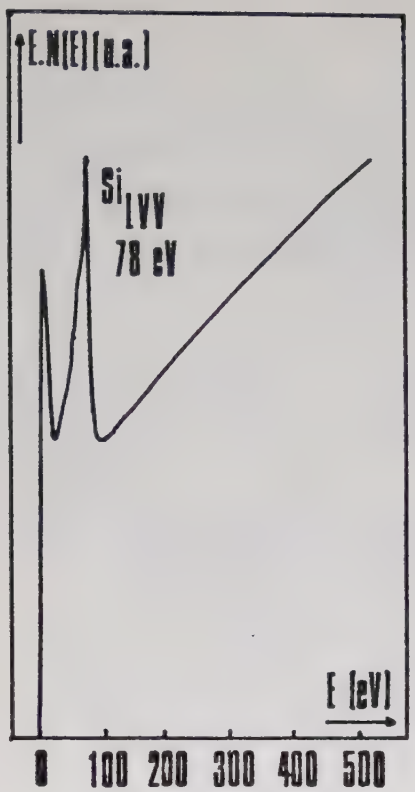
L'échantillon est nettoyé dans la chambre d'analyse par abrasion ionique ($Ar^+$, 2 keV, $10^{-5}$ A.cm$^{-2}$) jusqu'à ce qu'aucune trace de carbone et d'oxygène ne soit détectable par spectroscopie Auger (Fig. 36.a).

Après nettoyage, l'échantillon est bombardé par le faisceau d'électrons (5 keV, $3.10^{-5}$ A.cm$^{-2}$, t = 3 600 s).

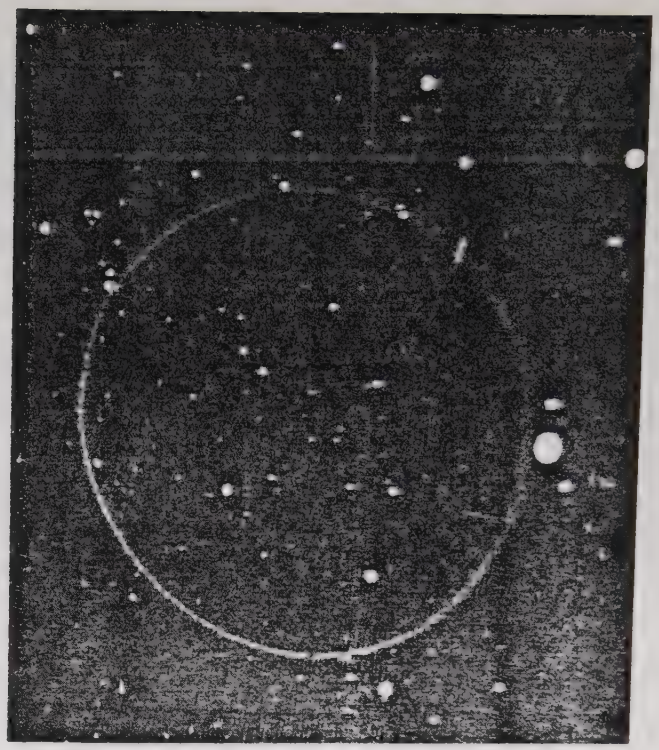
L'observation de la surface en M.E.B. montre que la zone bombardée est limitée à sa périphérie par un liseré présentant un contraste brillant (Fig. 36.b). Le contraste est le même à l'intérieur et à l'extérieur de la zone bombardée. Aucune différence de composition n'est décelable en spectroscopie Auger entre l'intérieur et l'extérieur. Un profil de concentration du carbone à travers le liseré blanc montre une contamination dans celui-ci (Fig. 36.c).

(ii) Si (100) contaminé en carbone

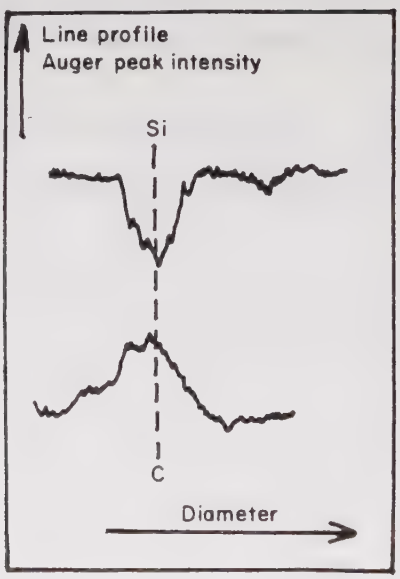
L'échantillon Si (100) est maintenant décapé chimiquement dans l'acide fluorhydrique afin d'éliminer la couche d'oxyde superficielle pendant 5 minutes puis plongé dans l'acétone pure. En A.E.S. on ne détecte que les raies caractéristiques du silicium et du carbone (Fig. 37.c). Après le bombardement électronique (5 keV, $3.10^{-5}$ A.cm$^{-2}$, t = 3 600 s), l'image




a



b




c

*Fig. 36 - a - Spectre A.E.S. de la surface Si (100) après décapage ionique.*

*b - Image M.E.B. de la surface Si (100) propre, après bombardement électronique (5 keV, $10^{-5}$ A.cm$^{-2}$, t = 3 600 s).*

*c - Profils de l'intensité des pic Auger $Si_{LVV}$ et $C_{KLL}$ à travers le liseré blanc.*

M.E.B. (Fig. 37.a) montre que la surface bombardée est entourée d'un halo brillant. Le spectre Auger dans la zone bombardée indique une diminution de l'intensité de la raie $C_{KLL}$ (Fig. 37.c). Les profils d'intensité des raies Auger $Si_{LVV}$ et $C_{KLL}$ à travers la couronne brillante indiquent une contamination en carbone dans celle-ci (Fig. 37.b). Dans le vide utilisé ($5.10^{-10}$ Torr), aucune trace d'oxygène n'est observable dans la zone bombardée.

(iii) Si (100) contaminé en oxygène

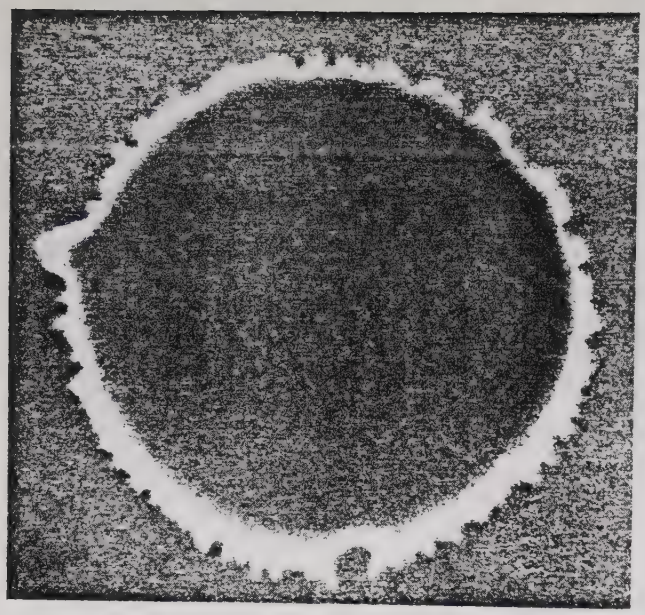
L'échantillon Si (100) est maintenant introduit dans un banc de pulvérisation où il est soumis à un bombardement ionique sous pression partielle d'oxygène (1 keV, 2,5 mA, 30 mn). Après ce traitement, l'analyse Auger révèle une forte concentration d'oxygène en surface ainsi que des traces de carbone. Le pic $Si_{LVV}$ situé à 74 eV indique que le silicium est oxydé (Fig. 38.b).

Après le bombardement électronique (5 keV, $3.10^{-5}$ A.cm$^{-2}$, t = 3 600 s) l'image M.E.B. de la surface montre un contraste dans la zone bombardée. On remarque à la périphérie de celle-ci une couronne au contraste plus sombre (Fig. 38.a).

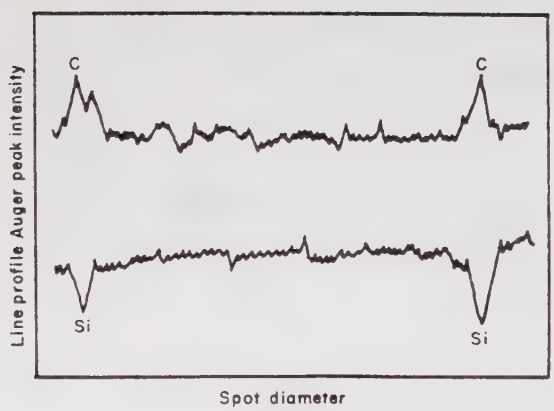
L'analyse A.E.S. de la zone bombardée indique une augmentation de l'intensité de la raie Auger $O_{KLL}$ et la disparition des traces de carbone (Fig. 38.b).

2.3.2 - Corrélation entre les variations du courant absorbé et les modifications de la distribution E.N(E)

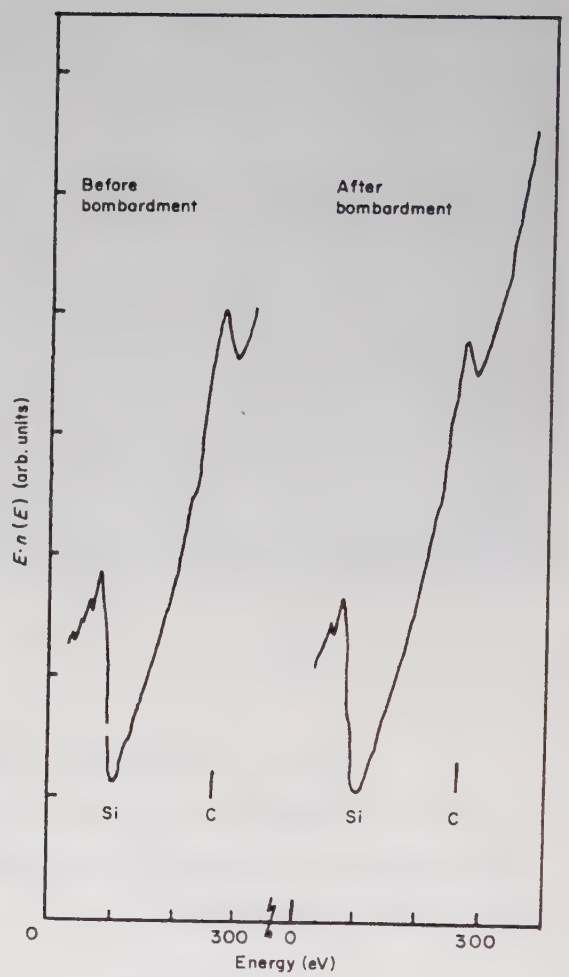
Nous avons montré que le rendement total d'émission électronique secondaire $\delta$ était modifié sous bombardement électronique sur Si (100) et ce, d'autant plus que la contamination superficielle est plus importante. Nous nous proposons dans ce paragraphe d'étudier la corrélation entre les variations de $\delta$ et celles de la distribution E.N(E). Dans ce but, nous avons enregistré simultanément les variations du courant absorbé et celles du



a




b

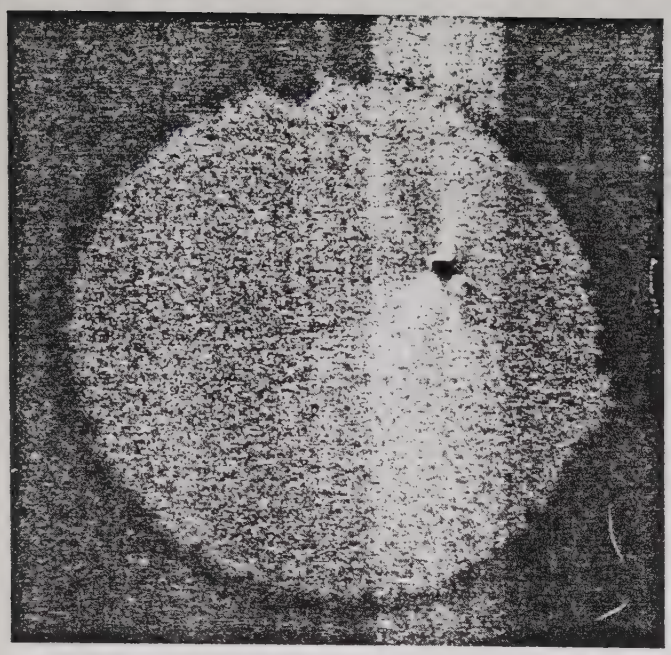



c

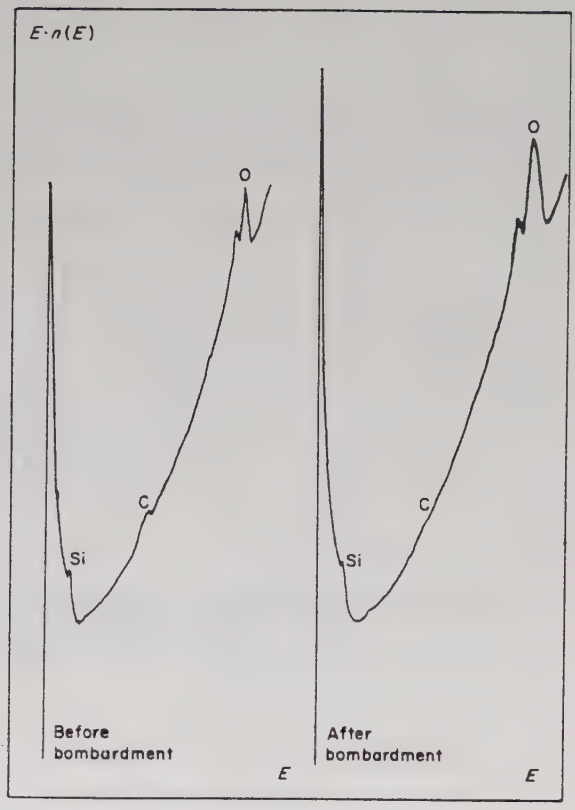
*Fig. 37 - a - Image M.E.B. de la surface Si (100) contaminée en C. Après bombardement électronique.*

*b - Profils des concentrations du C et du Si à travers la zone bombardée.*

*c - Spectres Auger de Si (100) contaminé dans la zone bombardée (avant et après bombardement).*



a




b

*Fig. 38 - a - Image M.E.B. de la surface Si (100) contaminée en O après bombardement électronique.*

*b - Spectres Auger de Si (100) contaminé en O avant et après bombardement électronique.*

fond continu à des énergies déterminées (7, 268, 510, $E_p$ = 2 450 eV) pendant le bombardement électronique du monocristal Si (100) ($E_p$ = 2 450 eV, $3.10^{-5}$ A.cm$^{-2}$) (Fig. 39).

La figure 39 montre que les domaines de la distribution E.N(E) les plus sensibles en bombardement électronique sont le domaine basse énergie et le pic élastique. Les signaux enregistrés à 268 et 510 eV correspondent respectivement au maximum des raies Auger $C_{KLL}$ et $O_{KLL}$ superposées au fond continu. Les variations de ces signaux sont beaucoup plus lentes que celles du courant absorbé. Par contre, les variations de l'intensité du fond continu à 7 eV rendent bien compte des variations du rendement d'émission secondaire. On observe aussi une augmentation de l'intensité du pic élastique au cours du bombardement électronique.

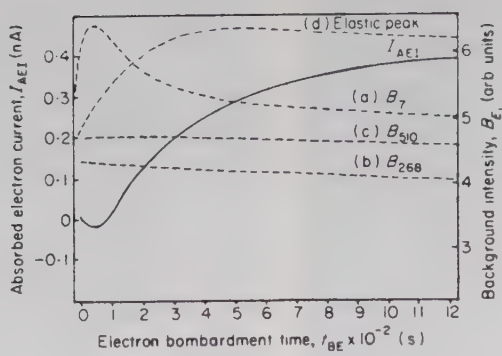



*Fig. 39 - Enregistrements simultanés des variations du courant absorbé et de la hauteur du fond continu pour différentes énergies Ei (Ei = 7 eV ; Ei = 268 eV ; Ei = 510 eV et Ei = 2 450 eV (énergie primaire)).*

## 3. DISCUSSION

### 3.1 - Origine des éléments ayant diffusés sous bombardement électronique

On observe (figures 36 et 37) une redistribution spatiale du carbone et de l'oxygène sous l'effet du bombardement électronique.

Sur l'échantillon Si (100) propre, aucune contamination superficielle n'apparaît sous l'effet du bombardement électronique. Ce résultats montre que les interactions gaz/surface, stimulées par le faisceau d'électrons sont négligeables dans les conditions expérimentales utilisées pour cette étude ($5.10^{-10}$ Torr).

La comparaison des résultats obtenus sur Si (100) propre et sur Si (100) contaminé en carbone, montre l'importance de la concentration superficielle initiale du carbone sur les effets observés. La modification des contrastes d'images M.E.B. et de la concentration en carbone est d'autant plus

importante que la concentration initiale est plus grande. Les modifications locales de la concentration de carbone semblent donc être le résultat d'une diffusion du carbone initialement présent sur l'échantillon.

Sur l'échantillon propre, contrôlé en A.E.S., l'apparition d'un liseré clair, enrichi en carbone, est le signe d'une propreté insuffisante de la surface bombardée et renforce la nécessité d'une méthode plus sensible que l'A.E.S. pour le contrôle de la propreté des surfaces. Avant bombardement, la concentration superficielle du carbone est inférieure à la sensibilité de l'A.E.S. Sous l'effet du bombardement, le carbone diffuse vers la périphérie de la zone combardée où il s'accumule. Sa concentration y devient alors suffisante pour qu'il soit observé en A.E.S..

Sur Si (100) propre, ou contaminé en carbone, aucune apparition d'oxygène n'est observable en A.E.S. pendant le bombardement électronique (figures 36 et 37). Seul l'échantillon Si (100) contenant initialement de l'oxygène voit la concentration de celui-ci augmenter sous le bombardement électronique (Fig. 38).

Dans les conditions expérimentales où la contribution du vide aux phénomènes observés est négligeable, les modifications locales de la concentration d'un élément sous l'effet du bombardement électronique ne sont possibles que si cet élément est initialement présent dans l'échantillon bombardé. Ces modifications sont alors la conséquence de diffusions induites par les électrons incidents.

3.2 - Mécanismes de diffusion sous bombardement électronique

Le calcul de l'élévation de température (Chapitre II, § 1) sous l'effet du bombardement électronique montre que celle-ci est inférieure à 1°C dans les conditions opératoires utilisées. La contribution d'un effet thermique aux phénomènes est donc négligeable.

Sur l'échantillon étudié, l'apparition d'un potentiel local de quelques mV est possible, mais très difficile à mettre en évidence. Un tel potentiel, s'exerçant sur des distances très faibles, peut créer un champ

électrique suffisant pour accélérer la diffusion des espèces ionisées par le faisceau incident.

Sous bombardement électronique, la diffusion d'espèces peut, en outre, être accélérée par d'autres mécanismes. Ces mécanismes ont fait l'objet de nombreux travaux, dans le cadre des études de la production de défauts dans les semi-conducteurs soumis à un rayonnement ionisant (neutrons, protons, électrons) et concernent la création de défauts par un faisceau d'électrons de faible énergie (inférieure au seuil de déplacement des atomes par transfert direct de moment : "effets sous-seuil"). Les mécanismes de déplacement atomique sont alors basés sur des processus électroniques. Les processus électroniques généralement invoqués sont des mécanismes d'ionisations multiples / 145-153 / et des mécanismes d'ionisations simples ou d'excitation / 154, 156 /.

### 3.2.1 - Ionisations multiples par transition Auger et Coster-Kronig

Nous avons décrit certains processus électroniques dans les cristaux à caractère ionique important (Chapitre II, § 5). Il n'est pas exclu que de tels processus puissent aussi s'appliquer dans des composés présentant un caractère ionique suffisant.

Ainsi, de nombreuses études ont-elles été faites sur la diffusion dans les semi-conducteurs, stimulée par un bombardement électronique de faible énergie / 145-153 /.

Ces études ont mis en évidence l'importance des excitations électroniques dans les phénomènes de diffusion stimulée.

Zaikovskaya et coll. / 146, 149, 150 / ont montré une augmentation de la résistance électrique d'échantillons de silicium de type p massifs, ou en couche mince, au cours du bombardement par des faisceaux d'électrons d'énergie comprise entre quelques keV et 100 keV. Le taux de variation de la résistance en fonction de l'énergie primaire à 120 K est analogue aux variations de la section efficace d'ionisation de la couche K du silicium en fonction de l'énergie (Fig. 40).

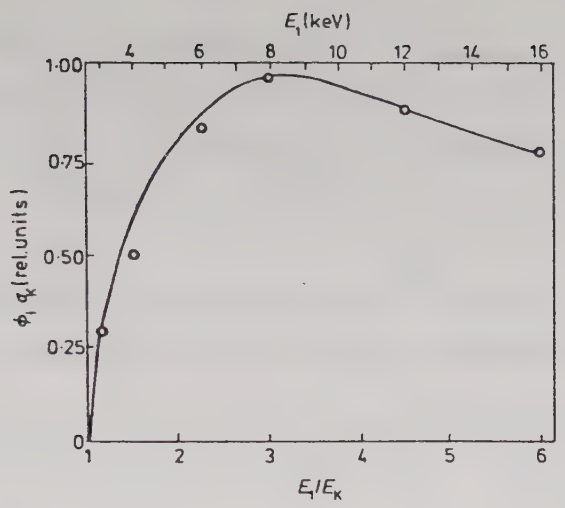



*Fig. 40 - Variations du taux d'augmentation de la résistance d'un échantillon Si type p, 6 Ω.cm$^{-2}$ (couche épitaxique) en fonction de l'énergie du bombardement électronique $E_0$ à 120 K ( o ) $\sigma_K$ ; section efficace d'ionisation du silicium ( —— ) (d'après / 146 /).*

Zaikovskaya et coll. / 146, 149, 150 /, Starobudtev et coll. / 145, 147 / et Kiv / 148 / ont suggéré un mécanisme de création de défauts provoqués par la transition Auger faisant suite à l'ionisation du niveau K du silicium. Ce processus entraîne l'ionisation multiple de certains atomes et donc une variation de l'énergie potentielle d'interaction avec leurs proches voisins. Dans certains cas, cette variation est suffisante pour qu'un atome passe d'un site nodal à un site interstitiel.

Pabst / 151 / et Pabst et Palmer / 152-153 / ont proposé une explication du taux important de création de défauts lors de l'irradiation du silicium par les ions $H^+$ et $He^+$ d'énergie voisine de 300 keV. Leur théorie est basée sur l'ionisation des niveaux L et M du silicium.

La désexcitation d'une lacune créée sur un niveau L du silicium se fait avec une très grande probabilité (95 %) par une transition Auger ou une transition de Coster-Kronig. Les électrons des niveaux $L_1$ et $L_{2,3}$ du silicium ont une énergie de liaison de 149 eV et 99 eV respectivement. Si une lacune est créée sur le niveau $L_{2,3}$ la désexcitation se fera essentiellement par transition Auger $L_{2,3}VV$. Après transition Auger, l'atome est à l'état deux fois ionisé $Si^{2+}$. Si la lacune initiale est créée sur le niveau $L_1$, la désexcitation peut avoir lieu par une transition de Coster-

Kronig du type $L_1L_{2,3}V$, laissant l'atome doublement ionisé : il y a une lacune sur le niveau $L_{2,3}$ et un trou dans la bande de valence. La désexcitation de la lacune au niveau $L_{2,3}$ se faisant alors par transition Auger $L_{2,3}VV$, l'état final sera l'atome trois fois ionisé $Si^{3+}$.

Ces processus peuvent modifier de façon important l'énergie potentielle des atomes ionisés et provoquer un déplacement de leur position dans le réseau.

De tels mécanismes sont également possibles sous l'effet d'un bombardement électronique de quelques keV. La création de défauts, dans le volume bombardé, par un faisceau d'électrons, est donc probable, entraînant ainsi une diffusion accélérée des espèces présentes dans le volume.

Outre les atomes du réseau, le faisceau d'électrons peut ioniser les impuretés superficielles dont il favorise la diffusion. Les impuretés superficielles seront d'autant plus sensibles à ce phénomène que la barrière de potentiel de diffusion de surface est plus faible que celle de diffusion de volume.

Zaikovskaya et coll. / 156 / ont conclu à un mécanisme de création analogue à celui proposé par Varley / 138-139 / parce que le taux de production passe par un maximum pour une valeur de l'énergie correspondant au maximum de la section efficace d'ionisation du niveau K du silicium.

Bourgoin et coll. / 154 / ont discuté ce mécanisme et ont montré que le maximum du taux de production correspondait aussi au maximum des pertes d'énergie électronique (Fig. 41), c'est-à-dire à une concentration maximale des paires électron-trou. Un mécanisme de diffusion par ionisation est donc très probable.

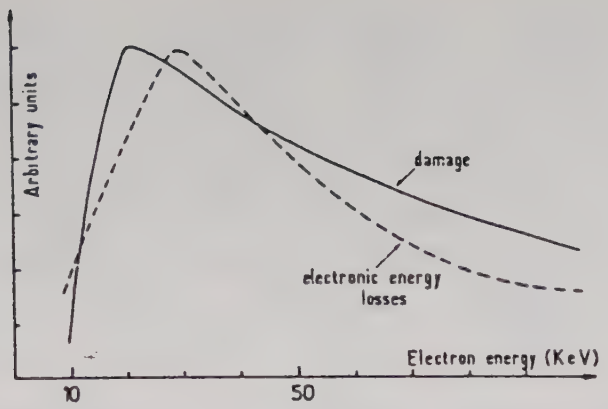



*Fig. 41 - Comparaison des variations, en fonction de l'énergie de bombardement, des pertes d'énergie et du taux de production de défauts déterminé par Zaikovskaya et coll. / 146 / d'après Bourgoin / 154 /.*

### 3.2.2 - Mécanismes de diffusion accélérée par ionisation simple

#### 3.2.2.1 - Mécanisme normal de diffusion stimulée par ionisation

Une variation de l'état de charge d'un défaut susceptible de diffuser conduit généralement à une modification de la barrière de potentiel de diffusion $E_m$; c'est-à-dire à une variation de sa mobilité / 154 /.

Considérons un défaut ayant deux états électroniques différents S et B, S représentant l'état fondamental et B un état excité. Sur la figure 42 sont représentées les courbes d'énergie potentielle de ce défaut en fonction de la distance pour les deux états S et B. Les positions d'équilibre du défaut sont identiques pour les deux états S et B, mais les barrières de potentiel de diffusion $E_S$ et $E_B$ sont différentes. Si une excitation électronique fait passer le défaut de l'état S vers l'état B, celui-ci pourra diffuser plus facilement dans l'état B si la barrière de potentiel $E_B$ est inférieure à $E_S$.

Il existe peu de travaux théoriques concernant l'énergie de migration des défauts dans les semi-conducteurs et la différence entre les courbes d'énergie potentielle relatives aux différents états de charge du défaut. Kiv et Umarova / 155 / ont calculé les modifications de la barrière de potentiel de diffusion suivant l'état de charge du défaut et ont trouvé une diminution de plusieurs eV de celle-ci pour les états excités.

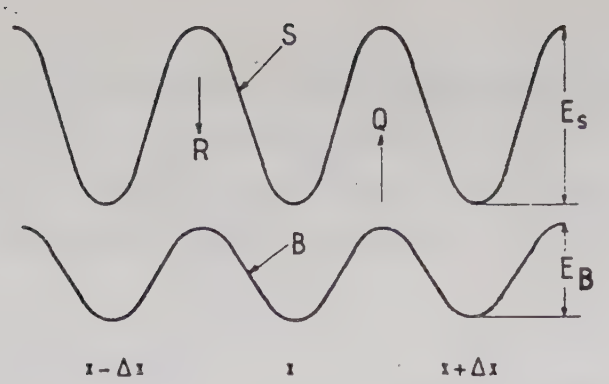



*Fig. 42 - Courbes d'énergie potentielle, en fonction de la distance, d'un défaut pour deux états électroniques de S et B différents (d'après / 154 /).*

Ce mécanisme de diffusion nécessite néanmoins une activation thermique pour que le défaut puisse vaincre la barrière de potentiel $E_B$ car les positions d'équilibre du défaut sont les mêmes quelque soit son état de charge.

3.2.2.2 - Mécanisme de Bourgoin

Un défaut ou une impureté dont la charge est localisée provoque une polarisation du réseau dans son voisinage. Bourgoin et Corbett / 154, 156 / ont montré, en utilisant une méthode de calcul due à Weiser / 157 /, que cette polarisation peut être telle qu'à une variation de la charge d'un interstitiel correspond une variation de sa configuration d'équilibre.

La position d'équilibre d'un atome interstitiel correspond à l'équilibre des forces attractives produites par l'interaction de sa charge avec les dipôles qu'il induit dans le cristal et des forces de répulsion dues aux atomes voisins. Une modification de la charge peut donc modifier cette position d'équilibre.

Lorsque la configuration d'équilibre d'un défaut ou d'un interstitiel change avec son état de charge, les courbes d'énergie potentielle en fonction de la position dans le réseau ont l'allure représentée par la figure 43.

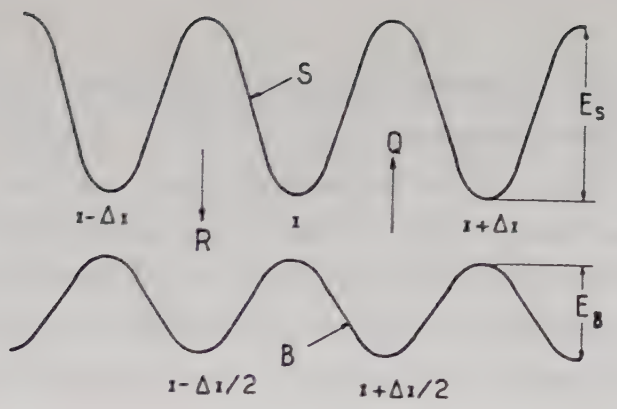



*Fig. 43 - Diagramme d'énergie potentielle correspondant au mécanisme de diffusion de Bourgoin / 154 /.*

Le défaut dans l'état S est en équilibre au site M. La diffusion de ce défaut, dans cet état énergétique, ne peut avoir lieu vers les sites équivalents M', M'', que par excitation thermique pour vaincre la barrière de potentiel $E_s$. Si, par contre, le défaut change d'état de charge par excitation électronique et se trouve ainsi porté dans l'état de charge B, étant toujours en M, sa position géographique correspond à un maximum d'énergie potentielle. Il se relaxe alors en N. Le retour à l'état S entraînera une relaxation vers M ou M'. Un tel processus permet donc au défaut de diffuser de M en M' sans excitation thermique.

L'existence de ces mécanismes de diffusion accélérée par des processus électroniques est confirmée par de nombreuses observations dans des domaines variés / 154 /. Les études expérimentales de ces effets "sous-seuil" sont néanmoins très peu nombreuses et souvent controversées car l'utilisation de faibles énergies primaires limite les processus électroniques à la surface de l'échantillon bombardé. D'autres effets, tels que l'influence du vide résiduel doivent alors être minimisés et pris en compte dans l'interprétation des résultats.

### 3.3 - Rôle du faisceau d'électrons dans les phénomènes observés

La diffusion du carbone de l'intérieur de la zone bombardée vers l'extérieur est observée dans tous les cas sur les échantillons de silicium. Sous l'effet du bombardement électronique, la diffusion du carbone est accélérée. Cette stimulation cesse dès lors que le carbone atteint la

périphérie de la zone bombardée où la densité de courant devient trop faible pour que l'effet demeure.

On a ainsi construction d'une couronne de forte concentration en carbone dans la partie périphérique de la zone bombardée, à l'intérieur de celle-ci. La diffusion ainsi produite semble être une diffusion à courte distance car le carbone ne peut diffuser hors de la zone bombardée.

Les profils de densité de courant du faisceau d'électrons sont reportés sur la figure 44 pour différentes tailles de faisceau. Ces profils gaussiens montrent une nette diminution de la densité de courant à la périphérie du faisceau et expliquent le gel de la diffusion du carbone dans cette zone de faible densité de courant.

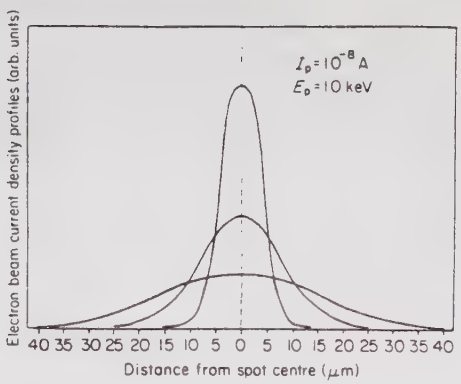



*Fig. 44 - Profils de densité de courant pour différentes tailles de faisceau électronique ($I_p = 10^{-8}$ A, $E_p = 10$ keV).*

Cette explication est d'autant plus plausible que l'étude de l'évolution des fractures du silicium sous ultra-vide a mis en évidence l'existence d'une diffusion rapide du carbone sur la surface de l'échantillon à température ambiante.

Les phénomènes observés avec l'oxygène sont plus complexes à expliquer. L'enrichissement observé dans la zone bombardée sous $5.10^{-10}$ Torr

sur l'échantillon contaminé en oxygène, ne peut s'expliquer que par une diffusion de l'oxygène accélérée par le faisceau d'électrons. La nature exacte de la diffusion, diffusion de surface ou diffusion de volume, est difficile à apprécier. Toutefois, la figure 52.a met en évidence un halo sombre à la périphérie de la zone bombardée, à l'extérieur de celle-ci. Nous monterons dans le paragraphe 3.4 que le contraste sombre est dû à une diminution de la concentration en oxygène. Cet appauvrissement en oxygène à l'extérieur de la zone bombardée peut être dû aux électrons rétrodiffusés dont une partie est émise à l'extérieur de la zone bombardée par le faisceau primaire.

### 3.4 - Origine des variations du rendement d'émission électronique secondaire et des modifications du contraste d'image M.E.B.

La modification du contraste des images M.E.B. dans la zone d'impact du faisceau d'électrons est la conséquence d'une modification, dans cette zone, des caractéristiques de la distribution énergétique des électrons émis par le solide.

L'étude de cette distribution dans son ensemble ($0 \rightarrow E_p$) est indispensable à la compréhension des phénomènes responsables des modifications observées.

La figure 39 montre que les domaines d'énergie les plus sensibles au bombardement électronique sont le domaine basse énergie et le domaine voisin du pic élastique. Des études actuellement développées au laboratoire montrent cependant que les modifications, parfois importantes, de ces domaines particuliers d'énergie, s'accompagnent d'une déformation de l'ensemble de la distribution énergétique des électrons. Cette déformation est généralement faible pour les domaines d'énergie autres que ceux précédemment cités. L'étude de cette déformation nécessite que soit effectué un bilan précis de la modification de la distribution énergétique des électrons dans les différents domaines d'énergie. Un tel bilan n'est exploitable que si le spectromètre vérifie parfaitement les tests d'alignement et de calibration des énergies cités dans le Chapitre I.

Cependant, compte tenu de la faible énergie (≤ 100 eV) des électrons utilisés pour réaliser les images M.E.B., une modification du domaine basse énergie de la distribution énergétique des électrons aura une contribution importante aux variations du contraste M.E.B.. Sur le silicium, nous avons montré que ces modifications de contraste sont liées à une redistribution des impuretés (C, O) dans la zone bombardée. Ce résultat est confirmé par les travaux de Pellerin / 158-160 / qui a étudié les modifications provoquées sur le spectre S.E.S. ( Secondary Electron Spectroscopy) de l'aluminium par l'adsorption de carbone et d'oxygène. Dans les deux cas il a observé l'apparition d'un pic à 20 eV, responsable d'une forte modification du spectre S.E.S.. Ce pic pourrait être la conséquence de l'interaction des électrons du fond continu avec un niveau localisé (excitation du niveau $O_{2S}$ dans le cas de l'oxygène, excitation d'un électron d'une orbitale $\sigma$ liante d'une liaison C-C vers une orbitale $\sigma^*$ anti-liante dans le cas du carbone).

## 4. CONCLUSIONS

L'observation des modifications du contraste de microscopie électronique à balayage permet de détecter l'étape initiale d'un dégât créé sur l'échantillon bombardé par un faisceau d'électrons.

La corrélation de ces modifications avec une variation locale de composition, observée en spectroscopie des électrons Auger, est difficile pour les faibles doses, compte tenu des différences de sensibilité du courant d'émission électronique secondaire et du courant d'émission Auger au bombardement électronique : une modification décelable en spectroscopie Auger correspond généralement à une modification importante de la surface bombardée.

La réactivité d'un échantillon au faisceau d'électrons dépend de sa nature (concentration et répartition des impuretés). Elle est d'autant plus importante que la concentration des impuretés est plus grande.

Les effets observés sont le résultat de diffusions des impuretés de l'échantillon. La nature de ces diffusions, diffusion de surface ou diffusion de volume, dépend essentiellement de la répartition des impuretés dans l'échantillon.

Sur les semi-conducteurs, ces diffusions peuvent être accélérées par les excitations électroniques produites dans la zone bombardée par le faisceau d'électrons. Les études expérimentales des processus électroniques susceptibles d'être à l'origine de la création de défauts dans les semi-conducteurs et dans les oxydes métalliques sont peu nombreuses car elles nécessitent de travailler dans un vide résiduel très poussé ($p < 10^{-9}$ Torr).

La microscopie Auger à balayage sous ultra-vide est probablement un moyen puissant d'étude de la contribution de ces processus électroniques et doit permettre de mieux comprendre les effets des rayonnements ionisants dans certains matériaux.

CHAPITRE IV

# ETUDE DE L'EFFET DU BOMBARDEMENT ELECTRONIQUE SUR UN ECHANTILLON POLYCRISTALLIN D'ALUMINIUM EXPOSE A L'OXYGENE

## - INTRODUCTION

De nombreux travaux ont mis en évidence les effets du bombardement électronique sur la nature et la cinétique des réactions gaz/surface (Chapitre II). Le modèle, généralement proposé, est basé sur l'interaction du faisceau d'électrons avec les molécules adsorbées sur la surface. Les réactions stimulées et les diffusions, observées au point d'impact du faisceau, sont usuellement attribuées aux excitations électroniques de ces molécules. Celles-ci peuvent être dissociées et donner naissance à des espèces atomiques dont la réactivité vis-à-vis de la surface est souvent supérieure à celle de la molécule avant dissociation. Peu d'explications cependant sont données quant aux différentes étapes des réactions stimulées par le bombardement électronique, en particulier en ce qui concerne les mécanismes d'incorporation des espèces superficielles dans le volume bombardé.

Afin de préciser les mécanismes qui gouvernent les différentes étapes de l'interaction du bombardement électronique avec une phase chimisorbée, nous avons étudié par A.E.S. et P.E.C., les modifications provoquées par le faisceau d'électrons sur la surface d'un polycristal d'aluminium exposé à l'oxygène.

Sur un système métal/oxygène, le choix de conditions expérimentales adaptées permet de réduire considérablement les effets thermiques et électriques provoqué par le bombardement électronique. Nous avons choisi de travailler sur l'aluminium pour sa sensibilité à l'oxygène et pour les supports théoriques et expérimentaux que la littérature / 161-176 / apporte sur le système aluminium/oxygène.

Dans une étude préliminaire, après une exposition de 1 000 L d'oxygène, nous avons caractérisé (analyse A.E.S. et observation M.E.B.) les modifications induites par le bombardement électronique à deux énergies primaires différentes :

(i) à $E_p$ = 230 eV, on observe une réduction de la surface bombardée ;

*(ii) à $E_p$ = 5 keV, sans réintroduire d'oxygène, le processus est inversé, et la surface est ré-oxydée dans la zone bombardée.*

*Nous avons donc étudié systématiquement l'influence des paramètres dont peuvent dépendre ces modifications.*

*Le contrôle de l'orientation de la surface de l'échantillon par diagramme de pseudo-lignes de Kikuchi et par diffraction de rayons X a montré qu'à quelques degrés près, tous les grains de l'échantillon ont une orientation (111). L'influence du bombardement électronique (5 keV, $9.10^{-5}$ A.cm$^{-2}$, 70 mn) a été étudiée après différentes expositions (0 → 1000 L $O_2$). L'étude des effets du bombardement sur la surface Al propre, ainsi que la similitude de cinétiques obtenues dans des conditions différentes de vide ($5.10^{-10}$ Torr ou $2.10^{-9}$ Torr avec forte pression partielle d'eau) ont révélé une activité négligeable du vide ($2\text{-}3.10^{-9}$ Torr). Par contre, l'oxygène chimisorbé après les différentes expositions semble jouer un rôle essentiel sur l'évolution de la surface sous bombardement. Ce résultat est confirmé en comparant les effets du bombardement sur Al (111) avec ceux observés sur un monocristal Al (100) sur lequel l'oxydation a lieu sans étape préalable de chimisorption. Par ailleurs, nous avons pu montrer que les effets observés sur Al (111) sont le résultat de deux mécanismes jusqu'ici non étudiés.*

---

# 1. MISE EN OEUVRE EXPERIMENTALE

---

## 1.1 - Echantillons

Deux échantillons ont été étudiés : un échantillon polycristallin d'aluminium, de pureté 99,99 % et un monocristal d'aluminium d'orientation (100).

L'observation M.E.B. de la surface de l'échantillon polycristallin après nettoyage (Chapitre I, § 2.2.1) montre qu'il est constitué de grains de grandes dimensions (1 à 2 mm). Leur orientation a été déterminée par diagramme de pseudo-lignes de Kikuchi et par diffraction de rayons X. A quelques degrés près, tous les grains sont orientés dans la direction (111). Nous désignerons par Al (111) cet échantillon.

L'échantillon Al (100) est poli mécaniquement puis électrochimiquement dans une solution d'acide perchlorique et d'alcool éthylique. Après polissage il est nettoyé par une méthode analogue à celle utilisée pour l'échantillon Al (111).

1.2 - Procédures

Sur chacun des deux échantillons, nous avons repéré cinq points (désignés A, B, C, D et E). Sur l'échantillon texturé Al (111) ces points ont été choisis sur le même grain. La précision du positionnement du faisceau d'électrons sur la surface est de 1 µm. Nous avons vérifié, avant et après exposition à l'oxygène, sur chacun des échantillons, que les spectres A.E.S. ($E_p$ = 5 keV) et P.E.C. ($E_p$ = 250 eV) enregistrés sur les cinq points étaient identiques entre eux.

Les spectres A.E.S. et le bombardement électronique à 5 keV ont été effectués dans les mêmes conditions ($E_p$ = 5 keV, $I_p = 2{,}2.10^{-8}$ A). Les densités de courant utilisées varient de $9.10^{-5}$ A.cm$^{-2}$ à $2{,}3.10^{-3}$ A.cm$^{-2}$ (Tableau 3).

TABLEAU 3

Densités de courant utilisées en fonction du diamètre du faisceau ($I_p = 2{,}2.10^{-8}$ A)

| Ø (µm) | 175 | 100 | 50 | 35 |
|---|---|---|---|---|
| d (A.cm$^{-2}$) | $9.10^{-5}$ | $3.10^{-4}$ | $1{,}1.10^{-3}$ | $2{,}3.10^{-3}$ |

Les spectres P.E.C. ($E_p$ = 250 eV) ont été enregistrés avec une intensité primaire $I_p = 2.10^{-9}$ A et une densité de courant voisine de $10^{-4}$ A.cm$^{-2}$.

Les expositions sont faites avec de l'oxygène de haute pureté. Afin d'éviter tout dégazage, la pompe ionique n'est pas arrêtée pendant

les expositions. Suivant l'importance de l'exposition, différentes pressions ont été utilisées (Tableau 4).

TABLEAU 4

Pressions d'oxygène en fonction de l'exposition

| Exp | 0 → 5 L | 5 L → 10 L | 10 L → 1000 L |
|---|---|---|---|
| $P_{O_2}$ (Torr) | $2,5.10^{-8}$ | $5.10^{-8}$ | $5.10^{-7}$ |

Aucun bombardement électronique n'a lieu au cours de l'exposition. Après exposition et restauration du vide résiduel ($2\text{-}3.10^{-9}$ Torr), la zone A est bombardée ($E_p$ = 5 keV, $I_p = 2,2.10^{-8}$ A) pendant 70 mn au cours desquelles son évolution est contrôlée en A.E.S., à intervalle de temps réguliers (5 mn).

Seules les raies $Al_{LVV}$ (54 eV et 68 eV) et $O_{KLL}$ (508 eV) sont enregistrées. Le bombardement de la zone A est interrompu pendant de brèves périodes qui correspondent :

(i) au contrôle de l'intensité $I_p$ du courant primaire dans une cage de Faraday ;
(ii) à l'enregistrement des spectres A.E.S. de la surface non bombardée (zones B, C, D et E).

Ces derniers sont enregistrés toutes les 15 minutes et nécessitent chacun une interruption de 3 minutes du bombardement de la zone A.

Avant chaque exposition, la surface est nettoyée par abrasion ionique ($Ar^+$, 3 keV, $10^{-5}$ A.cm$^{-2}$, 300 s) et sa propreté contrôlée en A.E.S. et P.E.C.

# 2. RESULTATS

## 2.1 - Etude préliminaire

Après exposition à 1000 L $O_2$, l'échantillon polycristallin texturé, Al (111), est bombardé avec un faisceau d'électrons de faible énergie ($E_p$ = 230 eV, $I_p = 10^{-8}$ A, d = 3,6.$10^{-6}$ A.$cm^{-2}$, t = 300 s). Au cours du bombardement, l'évolution des raies $Al_{LVV}$ situées à 54 eV et 68 eV, caractéristiques respectivement de l'aluminium oxydé et de l'aluminium métal, indique une réduction de la surface (augmentation de l'intensité de la raie à 68 eV et diminution de celle de la raie à 54 eV) (Fig. 44. 1 , 2 , 3 ).

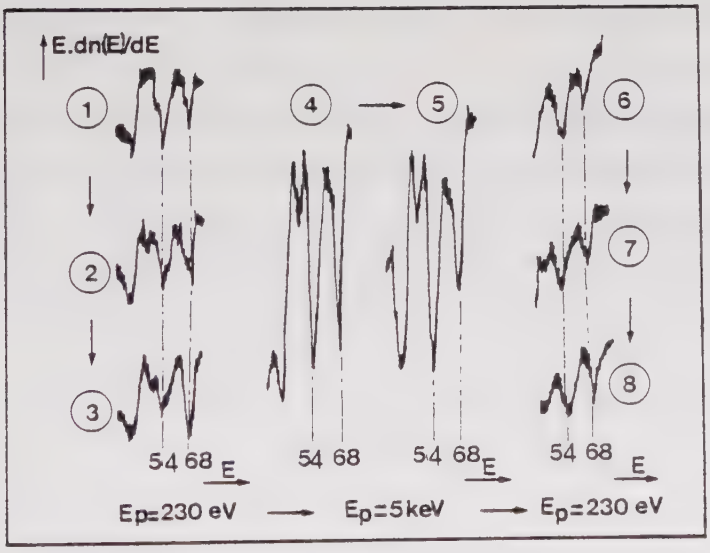



*Fig. 44 - Evolution des pics $Al_{LVV}$ à 54 eV et 68 eV pendant bombardement électronique à 230 eV et à 5 keV.*

L'observation de l'image M.E.B. ($E_p$ = 230 eV) montre que la zone bombardée présente un contraste sombre (Fig. 45 b).

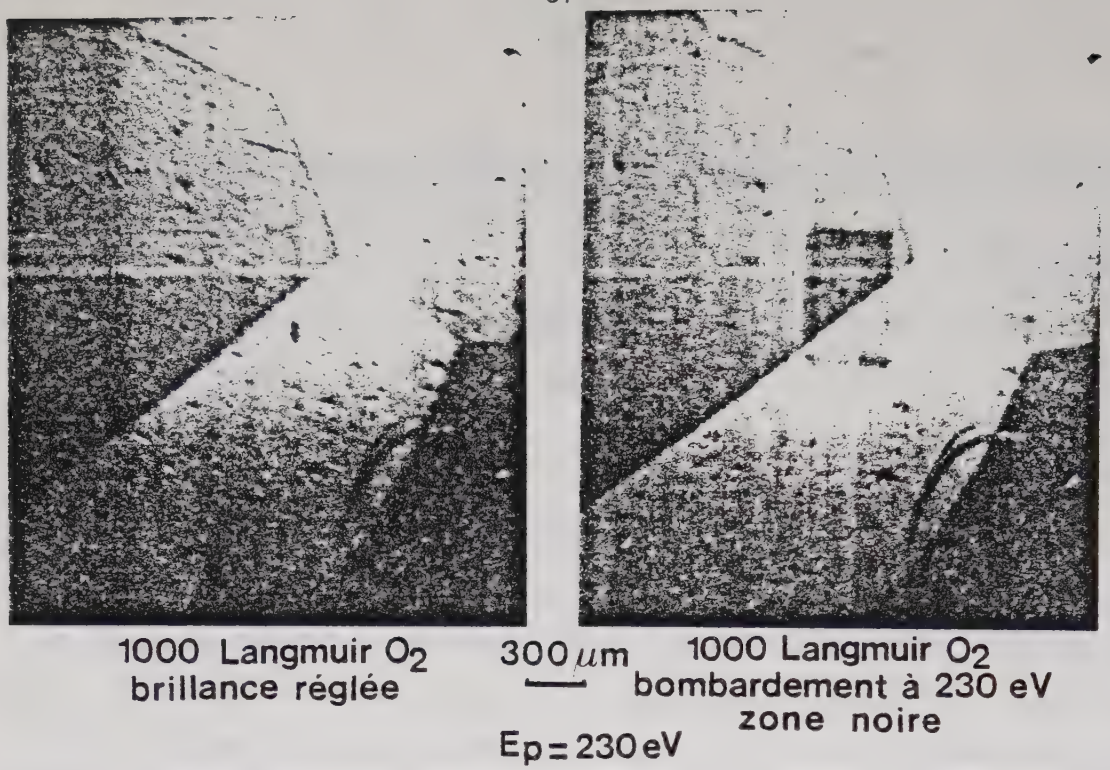



*Fig. 45 - Image électronique secondaire de la surface d'aluminium polycristallin après exposition à 1000 Langmuir d'oxygène et réglage de la brillance.*

*(a) Avant bombardement électronique.*
*(b) Après bombardement électronique à 230 eV - $10^{-8}$ A.*

L'énergie primaire est alors changée ($E_p$ = 5 keV) et la surface bombardée dans des conditions de courant (densité, dose) analogues aux précédentes. L'étude des raies $Al_{LVV}$ à 54 et 68 eV (Fig. 44 4 , 5 ) Met en évidence une ré-oxydation de la zone bombardée. On observe en M.E.B. ($E_p$ = 230 eV) un contraste brillant dans la zone bombardée (Fig. 46). Si la surface est à nouveau bombardée avec une énergie primaire de 230 eV, on n'observe plus de modification sensible de sa composition superficielle (Fig. 44 6 , 7 , 8 ).

*Fig. 46 - Image électronique secondaire de la surface de l'échantillon d'aluminium polycristallin après bombardement à 5 keV.*

## 2.2 - Etude de l'échantillon polycristallin texturé Al (111)

### 2.2.1 - Evolution des spectres A.E.S. en fonction de l'exposition à l'oxygène

Nous avons représenté (Fig. 47) l'évolution des spectres E.N(E) et E.dN(E)/dE en fonction de l'exposition à l'oxygène. Nous nous sommes intéressés essentiellement aux pics situés à 54 eV, 68 eV et 508 eV. Le pic situé à 68 eV correspond à la transition $Al_{LVV}$ de l'aluminium à l'état métallique. La position en énergie et l'intensité de cette raie sont très sensibles à l'environnement chimique et à la pureté de l'aluminium. Le pic à 54 eV correspond à la transition Auger interatomique $Al_{2p}O_{2p}O_{2p}$. Cette transition apparaît avec la liaison ionique Al-O de l'alumine / 182 /. Le pic à 508 eV correspond à la raie $O_{KLL}$ de l'oxygène. Nous désignerons par Al-O le pic à 54 eV et par Al le pic à 68 eV. Les spectres E.N(E) et E.dN(E)/dE ont été enregistrés avec une énergie primaire de 5 keV et une densité de courant de $9.10^{-5}$ A.cm$^2$ ($I_p = 2{,}2.10^{-8}$ A, Ø = 175 µm).

On observe (Fig. 47) que le pic Al-O (54 eV) n'apparaît que pour des expositions supérieures à 30 L tandis que le pic $O_{KLL}$ (508 eV) apparaît dès 5 L.

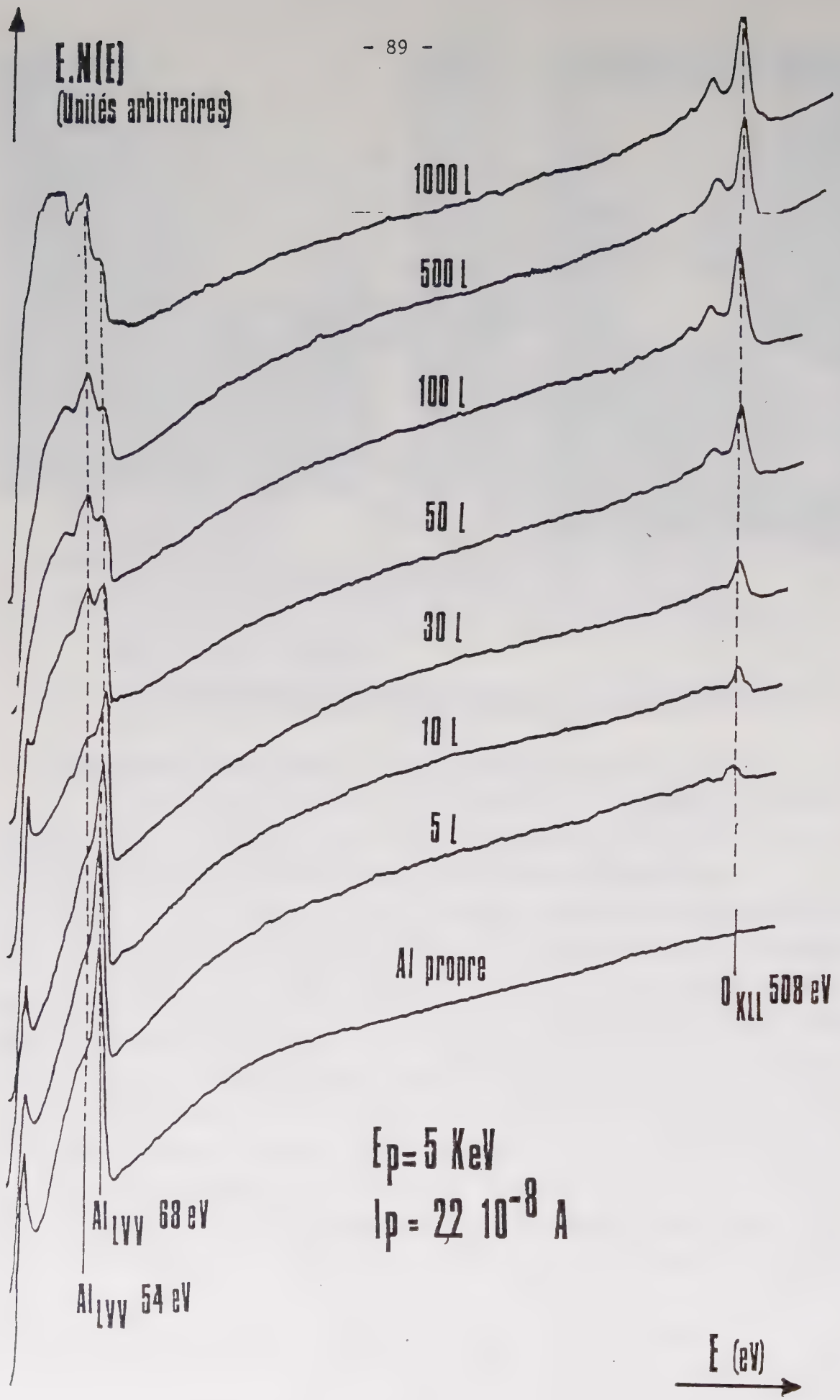



*Fig. 47 a - Evolution des spectres E.N(E) de l'aluminium (111) en fonction de l'exposition à l'oxygène.*

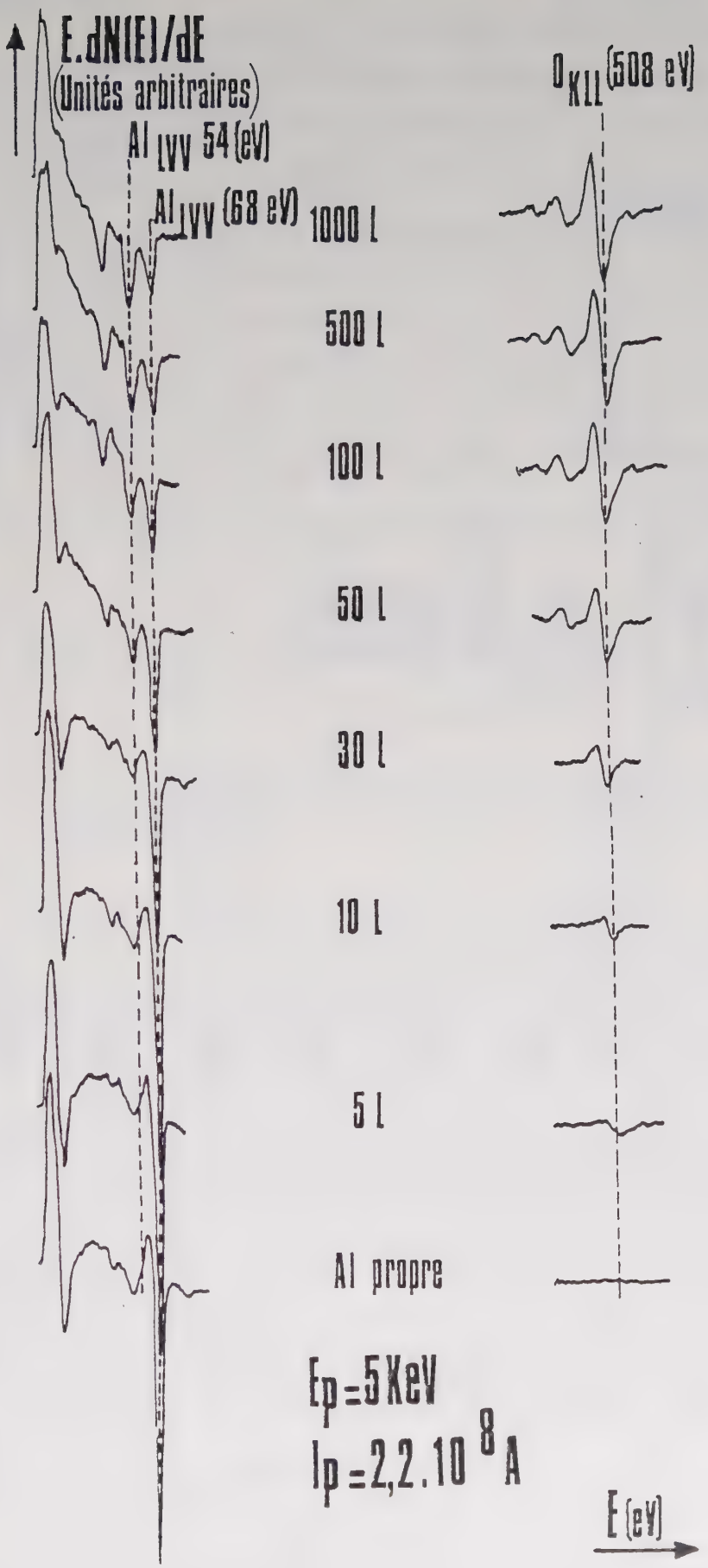



*Fig. 47 b - Evolution des spectres E.dN(E)/dE de Al (111) en fonction de l'exposition à l'oxygène ($V_{mod}$ = 4 volts).*

Nous avons caractérisé les faibles expositions (≤ 50 L) par la hauteur du pic $Al_{LVVV}$ (68 eV) mesurée dans le mode E.dN(E)/dE. Nous avons représenté les variations de la hauteur de ce pic, en fonction de l'exposition, normalisée à la hauteur du pic, mesurée sur la surface propre (Fig. 48). Pour les expositions plus importantes (50 → 1000 L) nous avons utilisé la hauteur du pic $O_{KLL}$ (508 eV) et le rapport R de l'intensité de la raie Al-O (54 eV) divisée par la somme S des intensités des raies Al-O et Al (68 eV). Nous avons représenté les variations, avec l'exposition, de l'intensité des pics $Al_{LVV}$ (68 eV), Al-O (54 eV) et $O_{KLL}$ (508 eV) mesurées dans le mode E.dN(E)/dE ainsi que les variations de la somme S et du rapport R (Fig. 49).

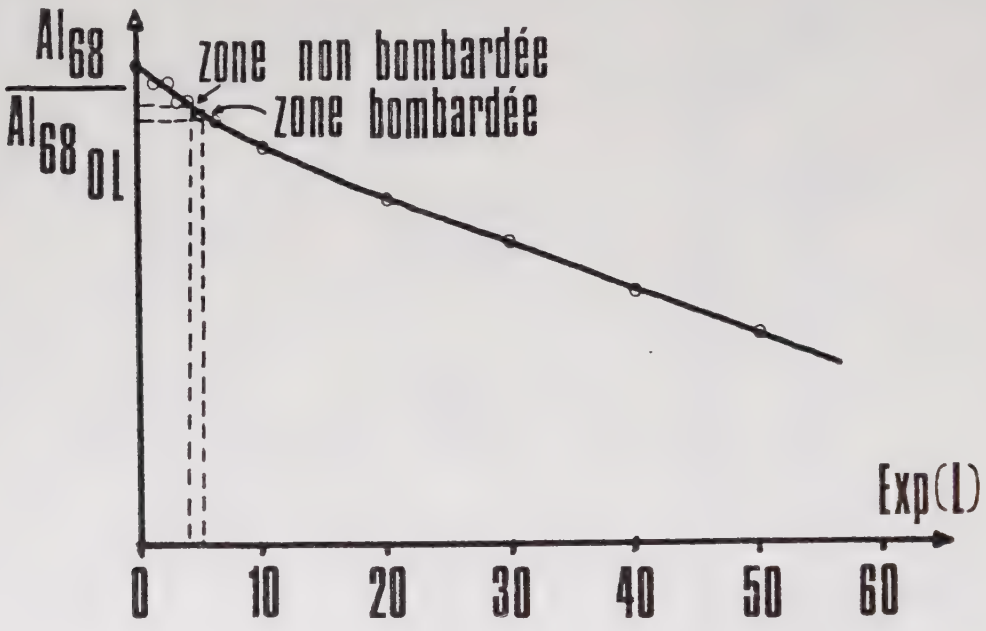



*Fig. 48 - Variations de la hauteur du pic $Al_{LVV}$ (68 eV) avec l'exposition à l'oxygène entre 0 et 50 L. La hauteur est normalisée à la hauteur du pic obtenu sur Al propre.*

Les spectres E.N(E) montrent, en outre, une nette modification de l'émission secondaire à basse énergie et en particulier une forte augmentation de l'intensité de l'émission secondaire vers 20 eV. Cette modification apparaît nettement dès que le pic Al-O (54 eV) est bien défini (50 L) (Fig. 47 a ).

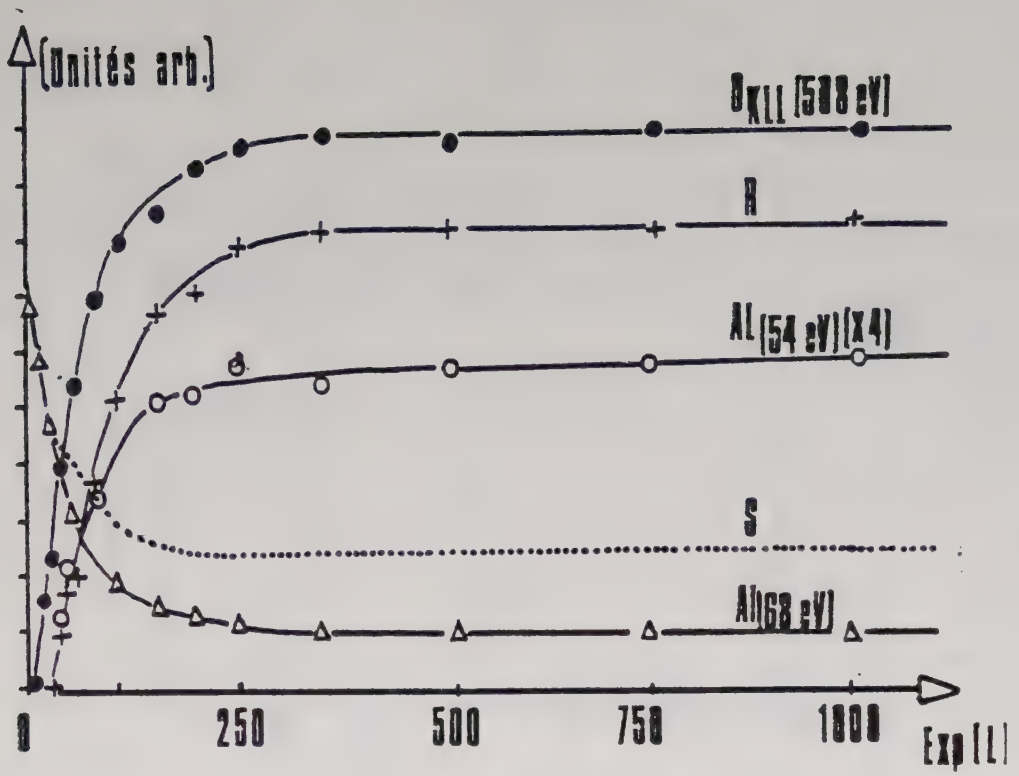



*Fig. 49 - Variations des intensités des pics $Al_{LVV}$ (68 eV), $Al_{LVV}$ (54 eV), de la somme S des pics $Al_{LVV}$ (68 eV) et $Al_{LVV}$ (54 eV), du pic $O_{KLL}$ (508 eV) et du rapport* $R = \frac{Al\text{-}O}{Al\text{-}O + Al}$ .

2.2.2 - Modifications des spectres de perte d'énergie caractéristique avec l'exposition

Nous avons représenté (Fig. 50) l'évolution des spectres E.N(E) ($E_p$ = 250 eV, $I_p = 2.10^{-9}$ A) en fonction de l'exposition à l'oxygène. Dès les faibles expositions (< 5 L) on observe une diminution de l'intensité du plasmon de surface ($\Delta E$ = 10 eV). Pour des expositions plus importantes (≥ 50 L) on observe l'apparition d'une perte à 20 eV dont l'intensité augmente avec l'exposition. Dès 100 L, le plasmon de surface a totalement disparu et une nouvelle structure apparaît à 7 eV. Cette modification du spectre de pertes, s'accompagne de celle du domaine de basse énergie de l'émission électronique secondaire également observée sur les spectres A.E.S. ($E_p$ = 5 keV) (Fig. 47 a).

2.2.3 - Effets du bombardement électronique sur l'échantillon Al (111)

2.2.3.1 - Sur la surface Al (111) propre

Après décapage ionique et contrôle de la propreté (A.E.S., P.E.C.) l'échantillon Al (111) est bombardé par le faisceau d'électrons (5 keV, $9.10^{-5}$ A.cm$^{-2}$, 70 mn).

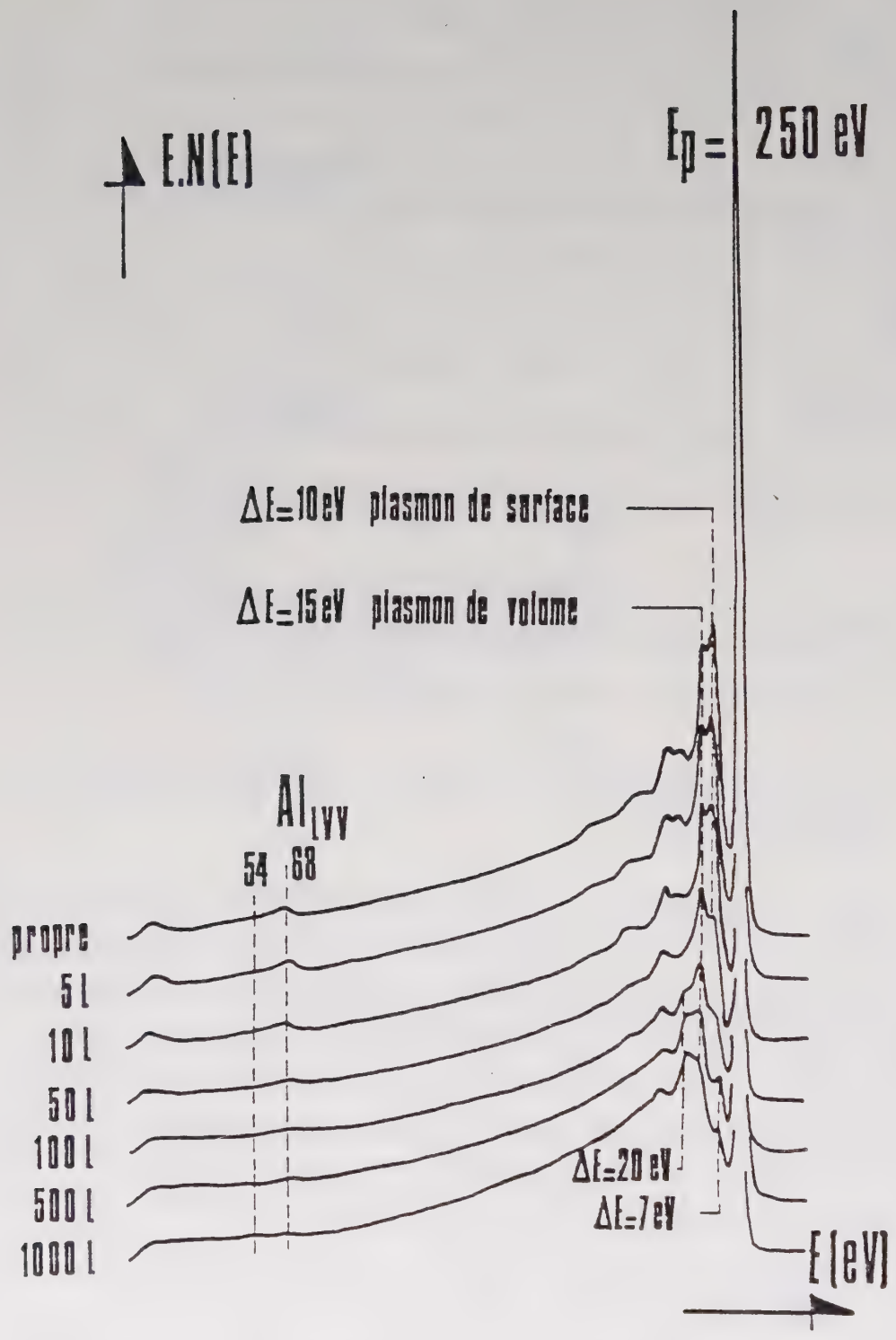



*Fig. 50 - Evolution des spectres E.N(E) en fonction de l'exposition à l'oxygène. $E_p$ = 250 eV, $I_p$ = 2.10$^{-8}$ A.*

Nous avons représenté (Fig. 51) les spectres E.dN(E)/dE de la surface avant bombardement électronique (Fig. 51.a), après bombardement électronique (Fig. 51.b) et sur la surface non bombardée, 70 mn après décapage (Fig. 51.c).

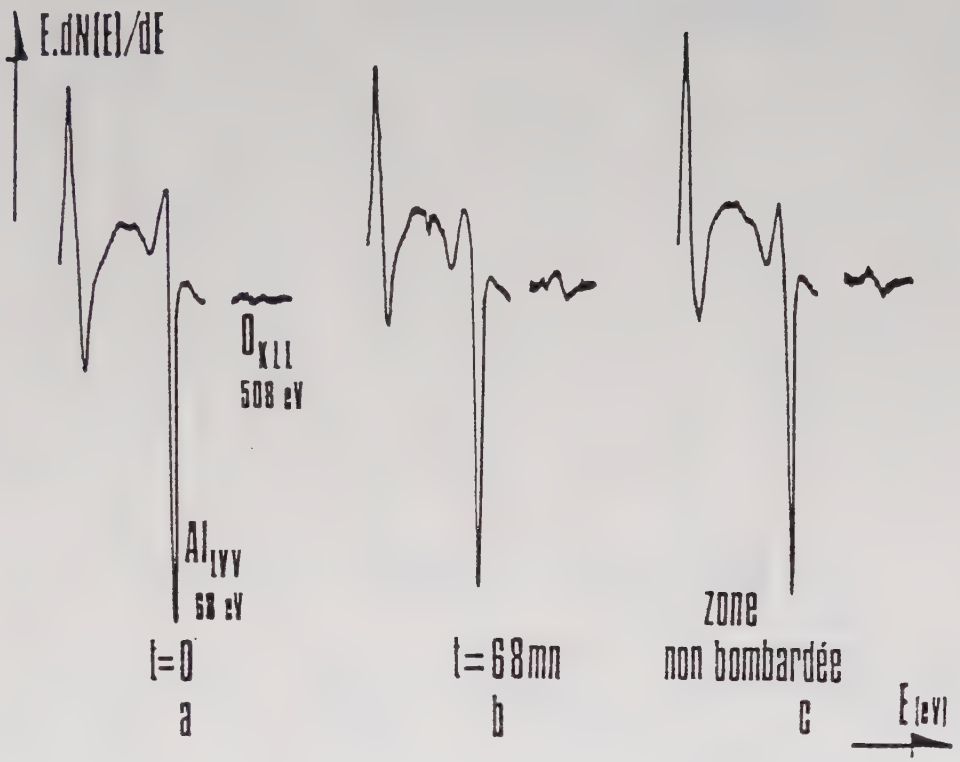



*Fig. 51 - Spectres E.dN(E)/dE de la surface Al (111) après décapage ionique (a), après 70 mn de bombardement électronique (b) et après 70 mn sous ultra-vide sans bombardement (c).*

On remarque sur les spectres b et c l'apparition du pic $O_{KLL}$ et une légère diminution du pic $Al_{LVV}$ (68 eV). La faible intensité du pic $O_{KLL}$ (Figs. 5.b et 51.c) rend celui-ci difficilement exploitable. Nous avons utilisé les valeurs A et B des rapports de l'intensité du pic $Al_{LVV}$ des spectres b et c par l'intensité de ce pic sur le spectre a . Ces valeurs, reportées sur la courbe des variations de l'intensité du pic $Al_{LVV}$ en fonction de l'exposition (Fig. 48) correspondent respectivement à des expositions de 5 L (A) et de 4 L (B). La contribution du bombardement électronique à la modification de la surface bombardée apparaît donc négligeable sur une surface propre dans les conditions de vide utilisées ($2.10^{-9}$ Torr).

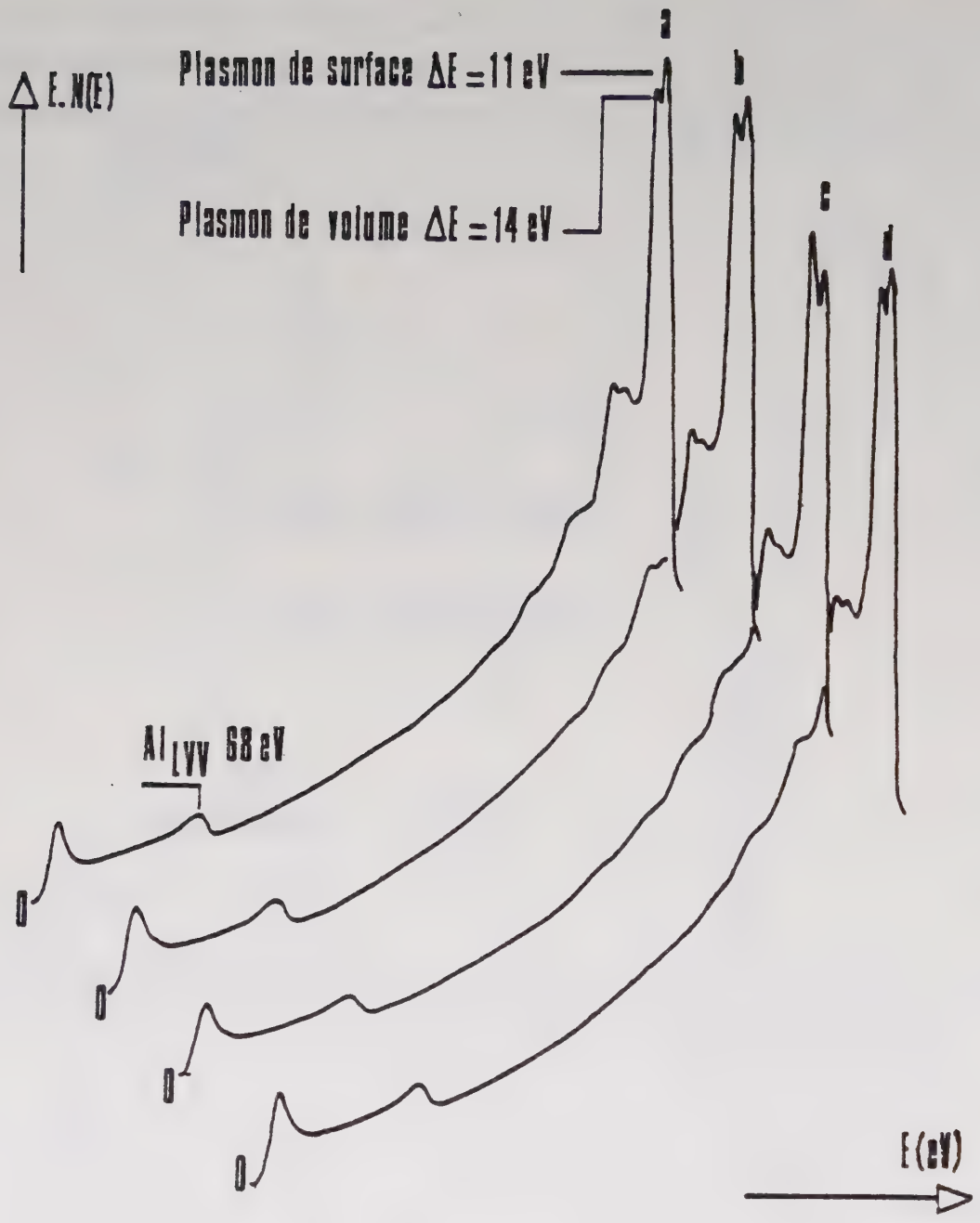



*Fig. 52 - Spectres E.N(E) enregistrés avec une énergie primaire de 250 eV ($I_p$ = 2.10$^{-9}$ A).*

*a - Surface Al(111) propre.*

*b - Surface Al (111) + 5 L $O_2$ juste après exposition.*

*c - Surface Al (111) + 5 L $O_2$ + 4 mn bombardement électronique (5 keV, 5.10$^{-9}$ A.cm$^{-2}$).*

*d - Surface Al (111) + 5 L $O_2$ : 10 mn après exposition (vide : 2.10$^{-9}$ Torr).*

2.2.3.2 - Sur la surface Al (111) exposée à 5 L d'oxygène

La surface Al (111) propre, contrôlée par spectroscopie de pertes d'énergie caractéristiques ($E_p$ = 250 eV) (Fig. 52.a) et exposée à 5 L d'oxygène. On observe (fig. 52.b) une légère diminution de l'intensité du plasmon de surface. La surface est alors bombardée pendant 4 minutes avec un faisceau incident d'énergie primaire $E_p$ = 5 keV et une densité de courant d = $9.10^{-5}$ $A.cm^{-2}$. Le contrôle par spectroscopie de pertes d'énergie ($E_p$ = 250 eV) de la zone bombardée indique une nette diminution de l'intensité du plasmon de surface (Fig. 52.c). Le spectre enregistré dans les mêmes conditions sur la surface non bombardée (Fig. 52.d) présente un profil analogue à celui de la Fig. 52.b. Ces spectres mettent en évidence un effet très rapide du bombardement électronique à 5 keV. La sensibilité du plasmon de surface à l'état de la surface permet de détecter plus facilement qu'en A.E.S. des modifications très faibles de la surface.

2.2.3.3 - Sur Al (111) exposé à 100, 250 et 1000 L

Les figures 53 à 55 montrent l'effet du bombardement électronique (5 keV, $9.10^{-5}$ $A.cm^{-2}$, 4000 s) sur l'échantillon Al (111) après différentes expositions (100 L, 250 L et 1000 L). Sur chaque figure nous avons représenté les spectres E.N(E) et E.dN(E)/dE de la zone A avant bombardement électronique (spectres a), de la zone A après 4 000 s de bombardement (spectres b) et les spectres de la zone E (spectres c) (non bombardée) enregistrés après le bombardement de la zone A.

Nous avons représenté (Fig. 56) les variations de l'intensité de la raie $O_{KLL}$, mesurée dans le mode E.dN(E)/dE, en fonction de la durée du bombardement, pour différentes expositions (100 L, 250 L, 1000 L). La figure 57 montre les variations du rapport R dans les mêmes conditions.

Sur chaque figure, la courbe inférieure montre l'évolution de la surface en absence de bombardement électronique. Les points, utilisés pour tracer ces courbes, ont été obtenus successivement sur les zones B, C, D et E.

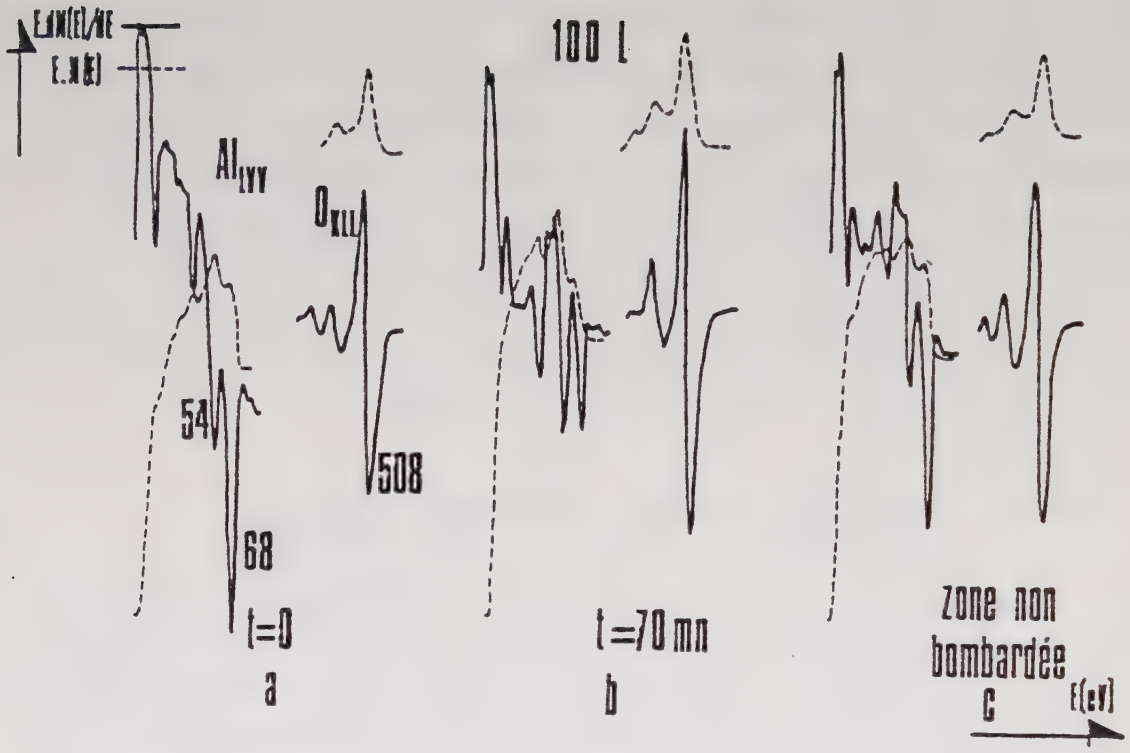



*Fig. 53 - Effet du bombardement sur la surface Al (111) exposée à 100 L d'oxygène.*

*a - Avant bombardement.*

*b - Après 70 mn de bombardement.*

*c - 80 mn sous $2.10^{-9}$ Torr sans bombardement.*

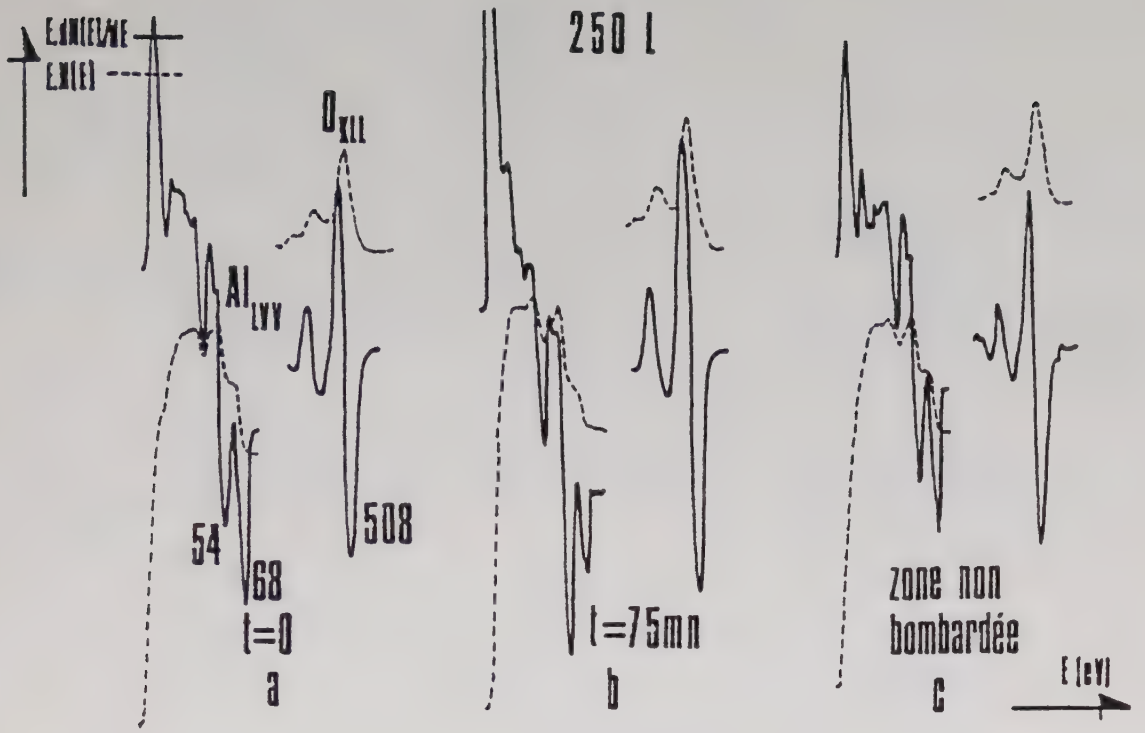



*Fig. 54 - Effet du bombardement sur la surface Al (111) exposée à 250 L d'oxygène.*

*a - Avant bombardement.*
*b - Après 75 mn de bombardement.*
*c - 80 mn sous 2.10-9 Torr sans bombardement.*

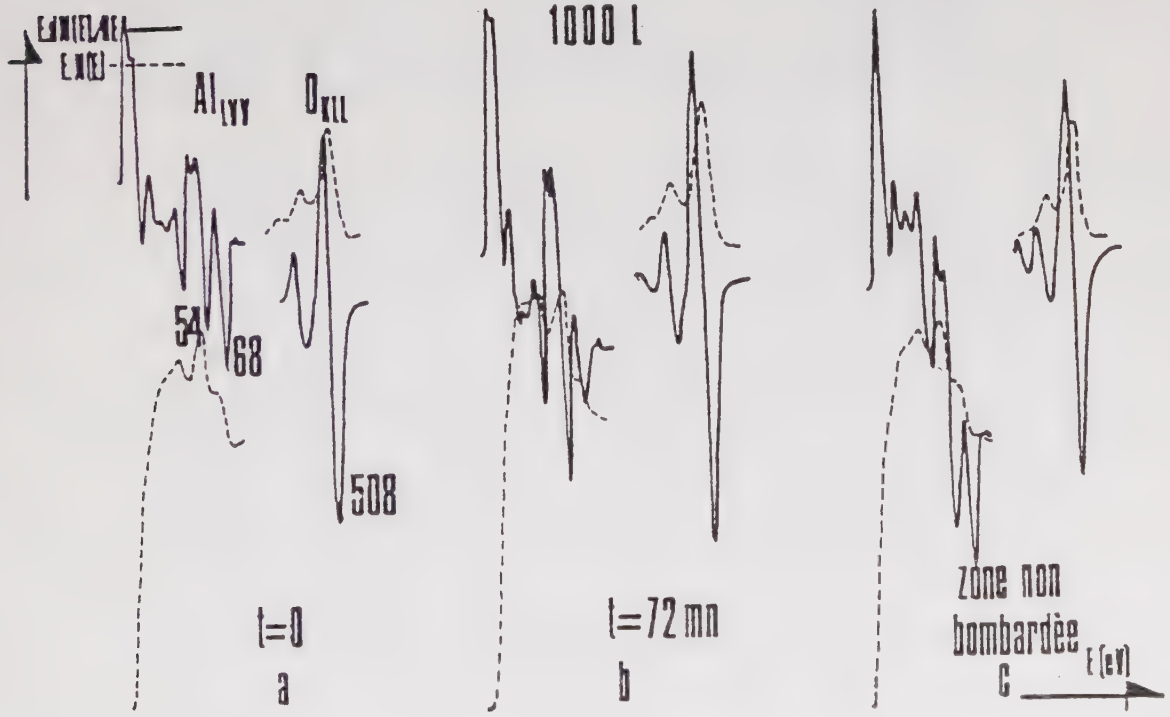
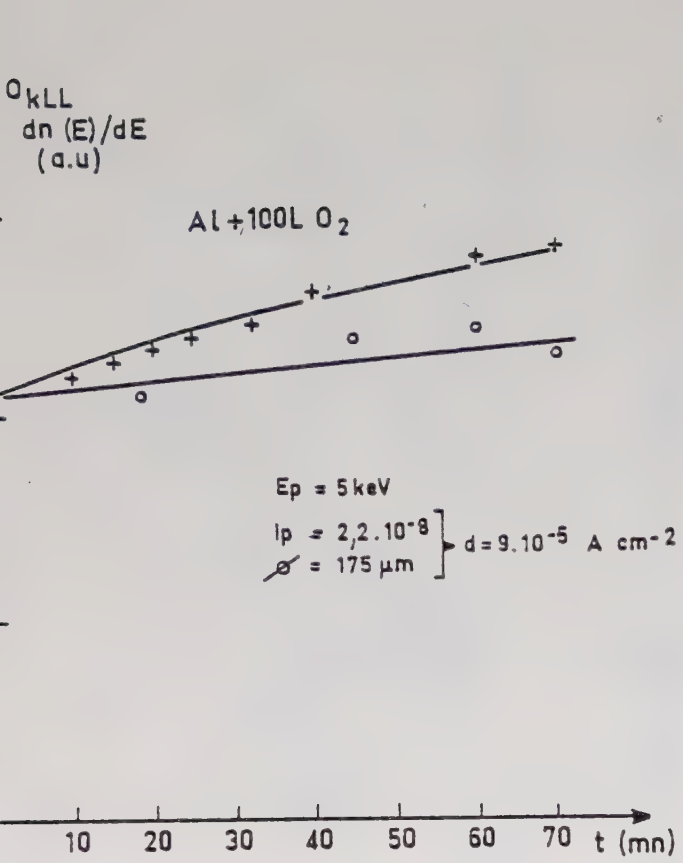
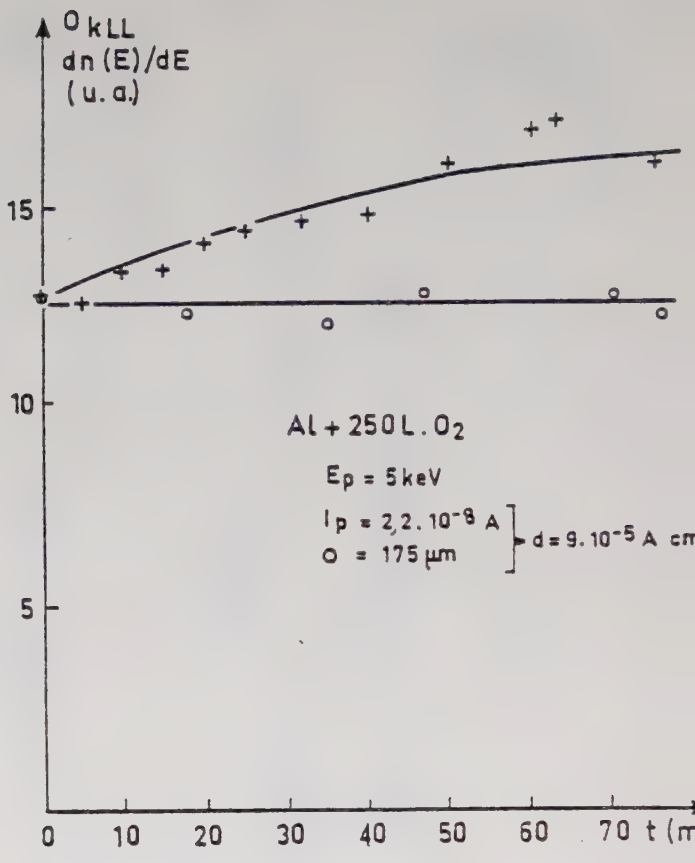



*Fig. 55 - Effet du bombardement sur la surface Al (111) exposée à 1000 L d'oxygène.*

*a - Avant bombardement.*
*b - Après 72 mn de bombardement.*
*c - 80 mn sous 2.10-9 Torr sans bombardement*



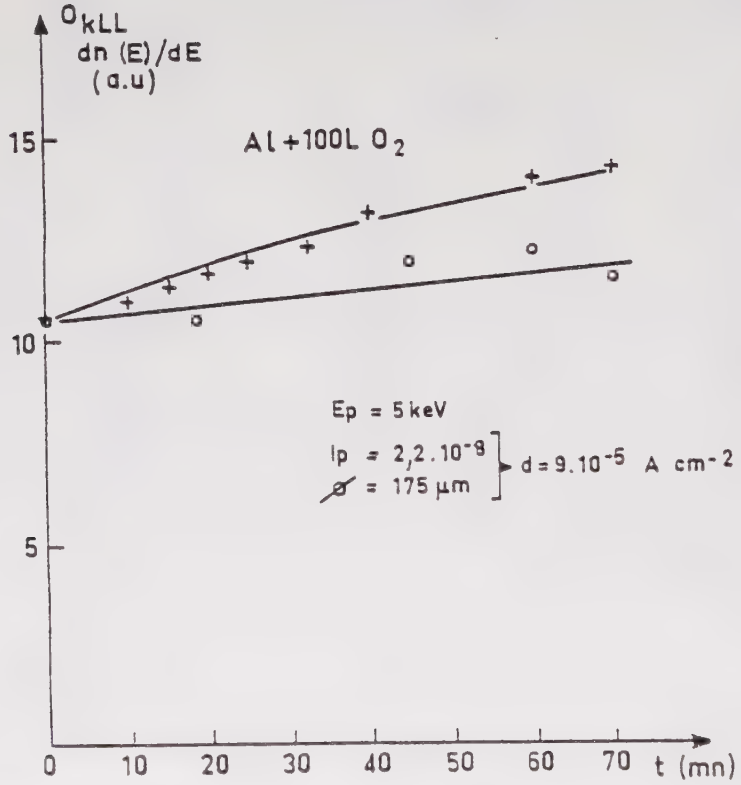
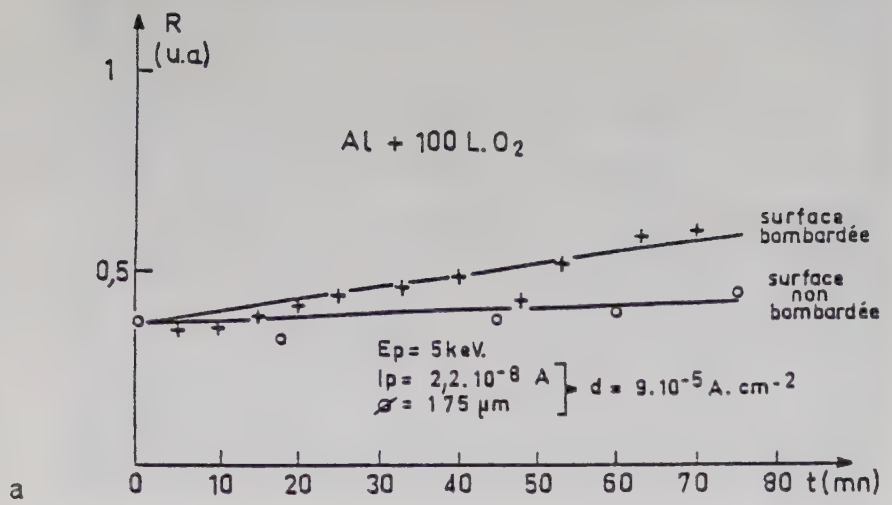
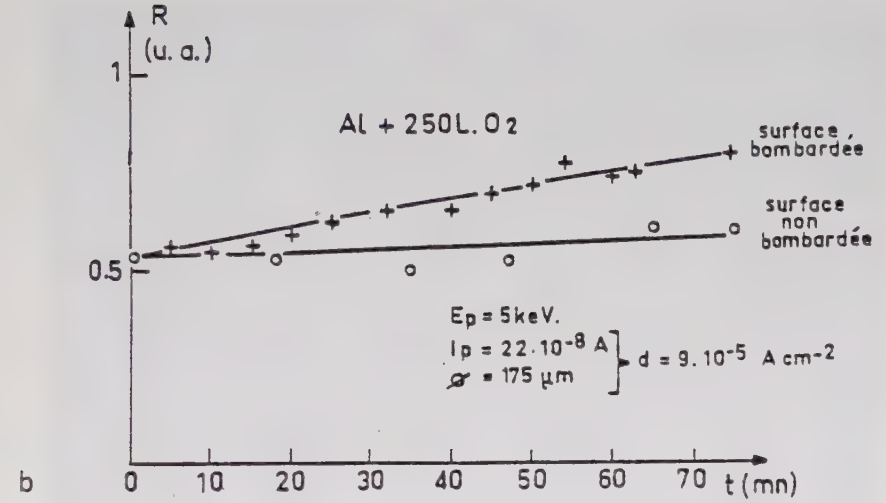




Fig. 56 - Variations de l'intensité du signal OKLL en fonction de la durée du bombardement électronique.

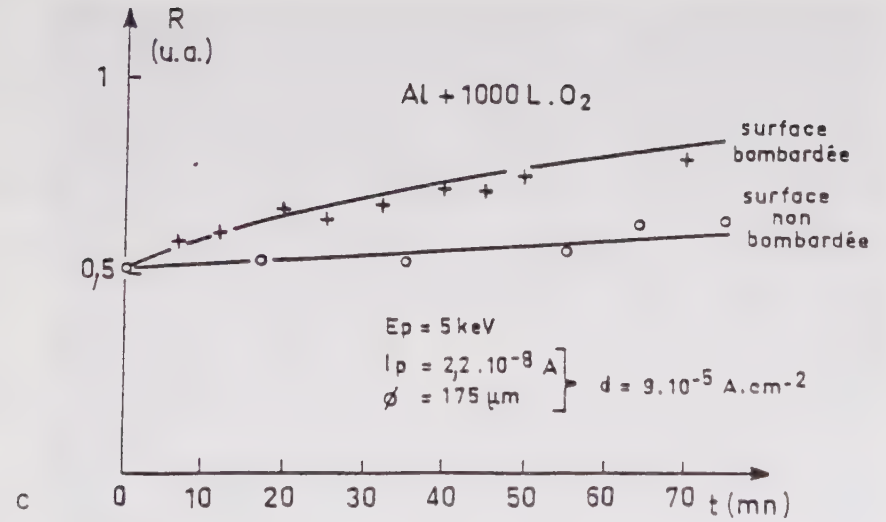
a - sur Al + 100 L $O_2$.
b - sur Al + 250 L $O_2$.
c - sur Al + 1000 L $O_2$.




a




b




c

*Fig. 57 - Variations du taux d'oxydation en fonction du temps de bombardement.*

*a - sur Al + 100 L $O_2$.*
*b - sur Al + 250 L $O_2$.*
*c - sur Al + 1000 L $O_2$.*

On observe (Figs. 56 et 57) une augmentation du taux d'oxydation R et une augmentation de la concentration en oxygène dans la zone bombardée. Nous avons porté dans le Tableau 5 les augmentations relatives de R et de l'intensité $I_{O_{KLL}}$ du signal Auger de l'oxygène mesurées après 70 mn de bombardement électronique.

TABLEAU 5

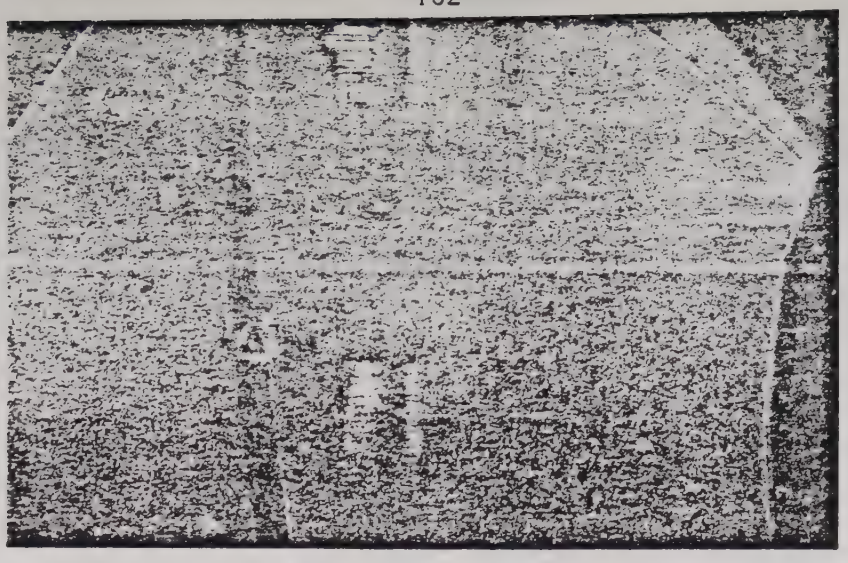
Augmentations relatives du taux d'oxydation R et du signal de l'oxygène après 70 mn de bombardement (5 keV, $2{,}2.10^{-8}$ A, $9.10^{-5}$ A.cm$^{-2}$)

| Expos. | $\frac{R}{R}$ | $\frac{\Delta I_{O_{KLL}}}{I_{O_{KLL}}}$ |
|---|---|---|
| 100 L | 40 % | 20 % |
| 250 L | 40 % | 25 % |
| 1000 L | 40 % | 20 % |

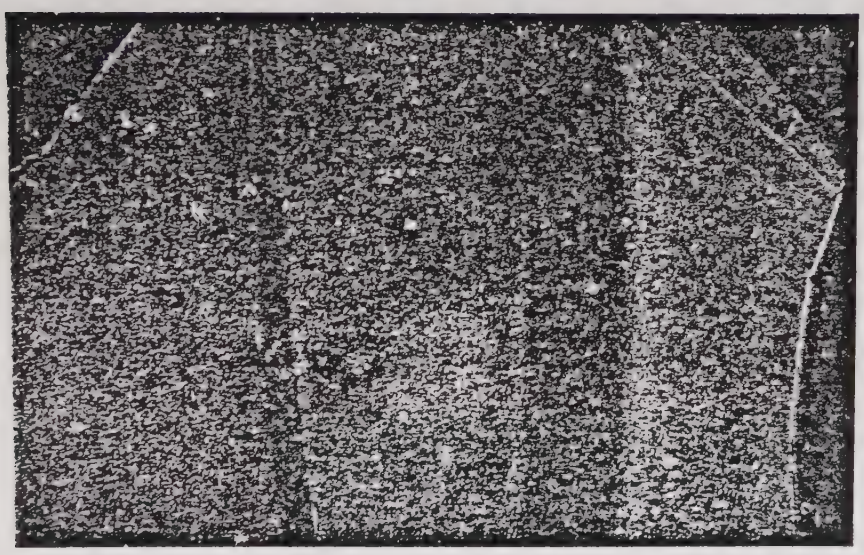
Les images M.E.B. de la surface après bombardement électronique montrent un contraste plus brillant de la zone bombardée par rapport à celui de la surface non bombardée. La différence de contraste observée entre zone bombardée et surface non bombardée est d'autant plus nette que l'exposition à l'oxygène est plus importante (Fig. 58). Ces contrastes ainsi que les modifications locales de composition disparaissant après une abrasion ionique très courte ($Ar^+$, 3 keV, $10^{-5}$ A.cm$^{-2}$, 60 s).

2.2.3.4 - Effet de la pression et de la composition du vide résiduel

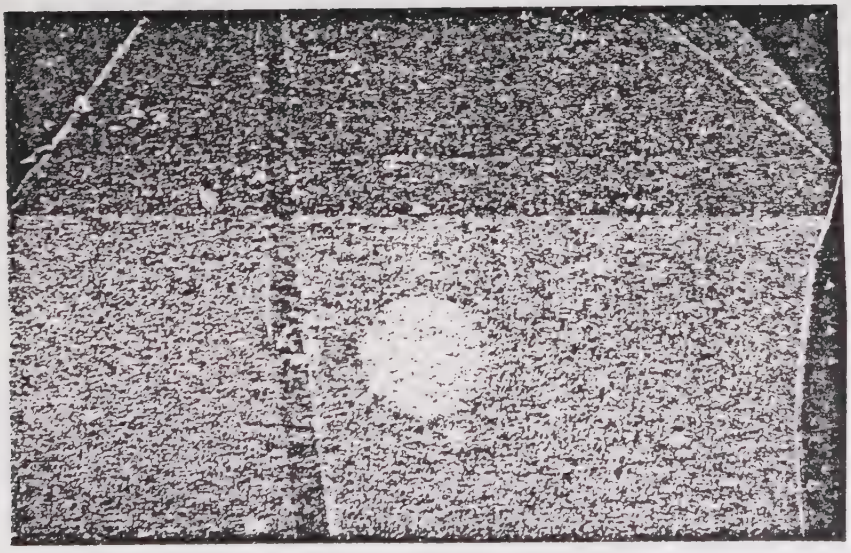
Afin de préciser une éventuelle contribution des espèces du vide résiduel aux phénomènes précédemment décrits, nous avons repris l'étude des effets du faisceau électronique sur la surface Al (111) exposée à 1000 L d'oxygène en utilisant le panneau cryogénique pendant le bombardement électronique.



30 L



100 L



1000 L

*Fig. 58 - Images S.E.I. de la surface Al (111) après bombardement électronique (5 keV, 9.10-5 A.cm$^{-2}$, ~ 70 mn) pour différentes expositions de la surface à l'oxygène.*

Dans ces conditions, la pression du vide résiduel pendant le bombardement électronique est de $5.10^{-10}$ Torr. La composition du vide est donnée par la figure 9.b. On observe une diminution générale des pressions partielles des différents constituants. Cette diminution est particulièrement sensible pour $H_2O$ dont la pression partielle diminue environ d'un facteur 15. La diminution des pressions partielles des autres constituants (CO, $CO_2$) est due essentiellement à l'utilisation de la sublimation de titane dont l'efficacité est améliorée lorsque le panneau cryogénique est refroidi.

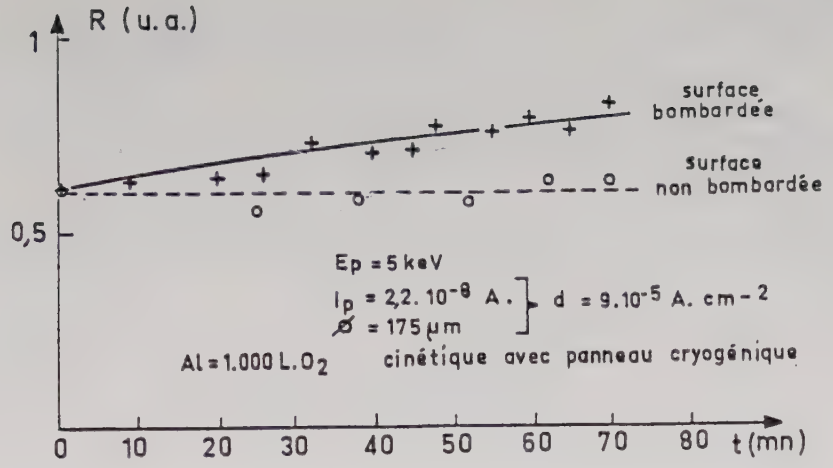
Les cinétiques de variations du signal $O_{KLL}$ et du rapport R dans la zone bombardée et sur la surface non bombardée, ont été tracées pendant le fonctionnement du panneau cryogénique (Figs. 59 et 60).

La comparaison des figures 56.c et 59.a et des figures 57.c et 59.b montre que la modification de la pression limite et de la composition du vide résiduel n'influence pas de façon sensible les cinétiques de modification de la surface Al (111) par le bombardement électronique.

2.2.3.5 - Influence de la densité de courant

Les cinétiques de variation de la surface avec le bombardement électronique présentées dans les paragraphes 2.2.3.3 et 2.2.3.4 ont été obtenus avec une densité de courant de $9.10^{-5}$ $A.cm^{-2}$ ($I_p = 2,2.10^{-8}$ A, $\emptyset$ = 175 µm). Nous avons repris ces cinétiques sur l'échantillon Al (111) exposé à 1000L d'oxygène, en conservant la même intensité primaire mais en faisant varier la taille du faisceau d'électrons afin de travailler avec différentes densités de courant ($9.10^{-5}$ $A.cm^{-2}$, $3.10^{-4}$ $A.cm^{-2}$, $1,1.10^{-3}$ $A.cm^{-2}$ et $2,3.10^{-3}$ $A.cm^{-2}$).

Les cinétiques de variation de l'intensité du signal $O_{KLL}$ et du rapport R en fonction de la durée du bombardement ont été représentées pour les différentes densités de courant utilisées (Figs. 60 et 61). Nous avons, en outre, représenté l'intensité du signal $O_{KLL}$ (Fig. 60) et la valeur du rapport R (Fig. 61) mesurées avec les différentes densités de courant sur la surface non bombardée. Nous avons aussi porté (Fig. 61), pour les différentes densités de courant, la valeur du rapport R mesurée avec la densité de courant la plus faible ($9.10^{-5}$ $A.cm^{-2}$) sur la surface non bombardée.



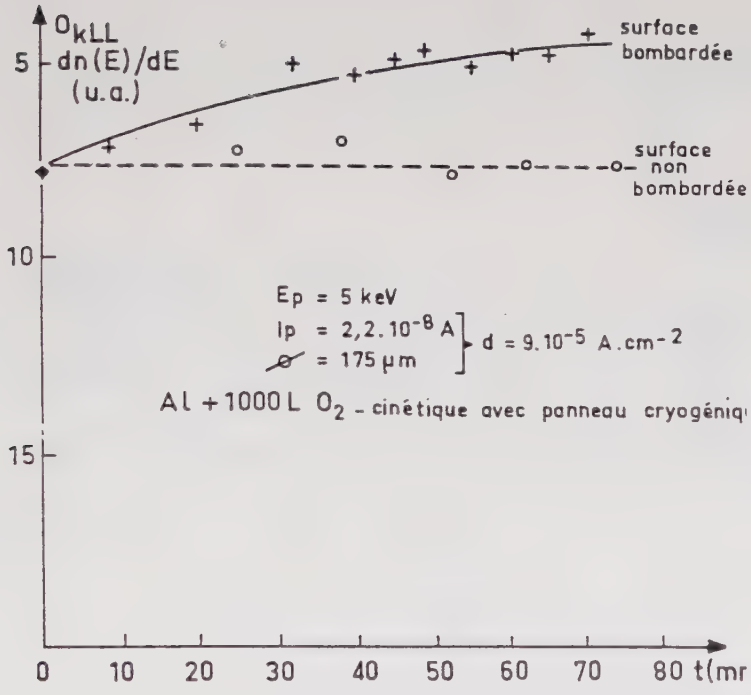




*Fig. 59 - Effets du bombardement électronique observés pendant le fonctionnement du panneau cryogénique.*

*a - Variations du signal $O_{KLL}$ en fonction de la durée du bombardement.*

*b - Variations du rapport R $(\frac{Al\text{-}O}{Al + Al\text{-}O})$ en fonction de la durée du bombardement.*

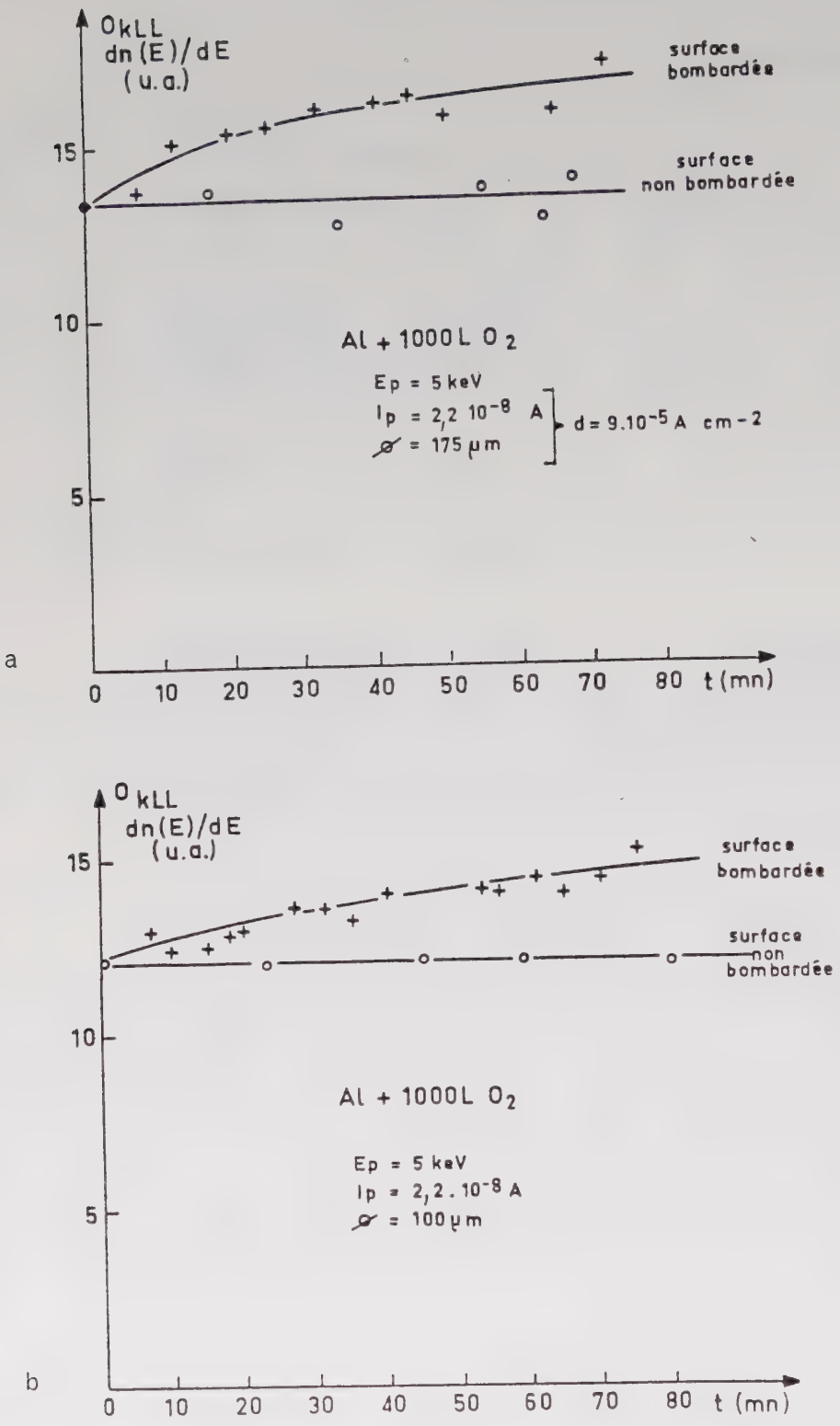
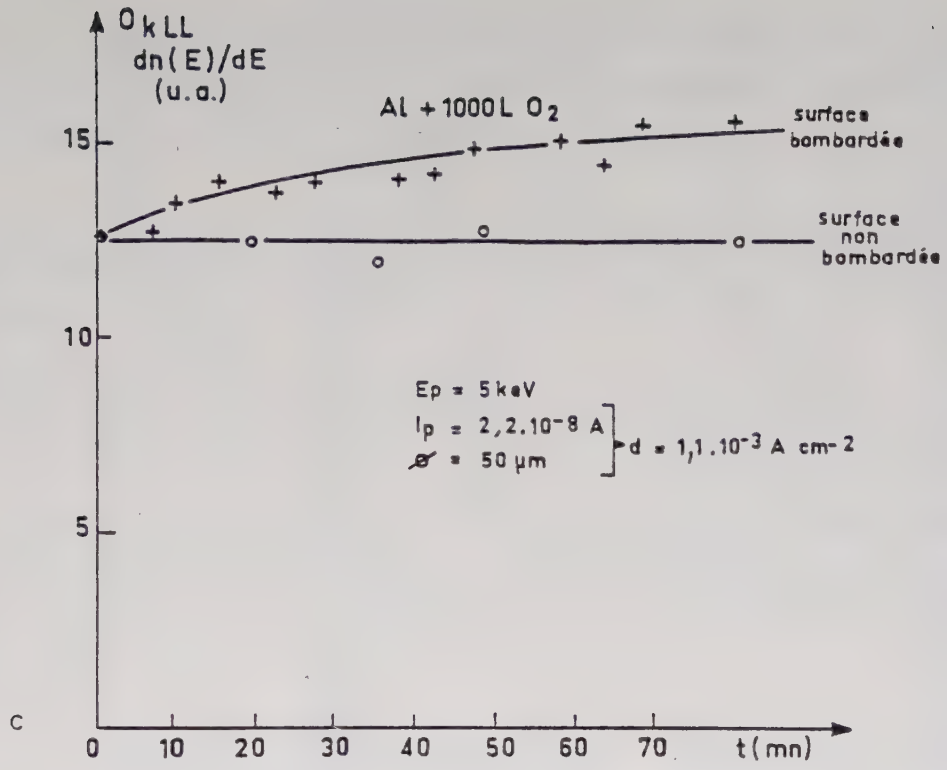


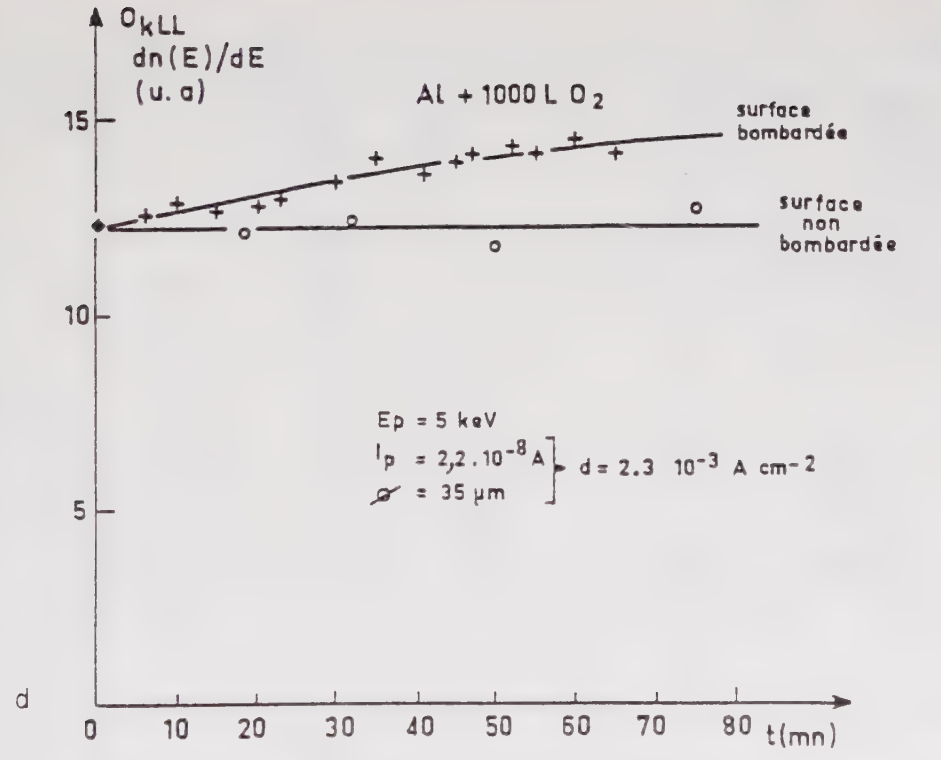

*Fig. 60 (a-b) - Influence de la densité de courant sur les variations de l'intensité du signal $O_{KLL}$ en fonction du temps de bombardement.*

*a - $9.10^{-5}$ A.cm$^{-2}$.*

*b - $3.10^{-4}$ A.cm$^{-2}$.*




c

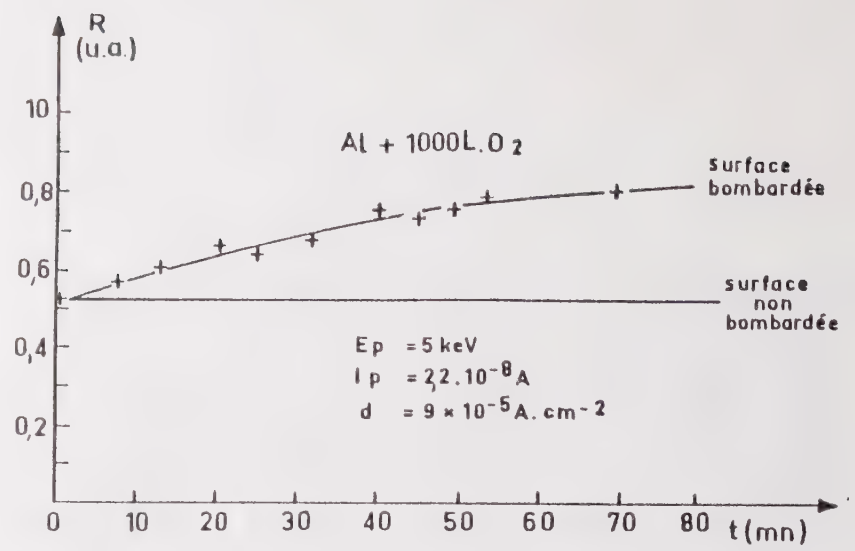


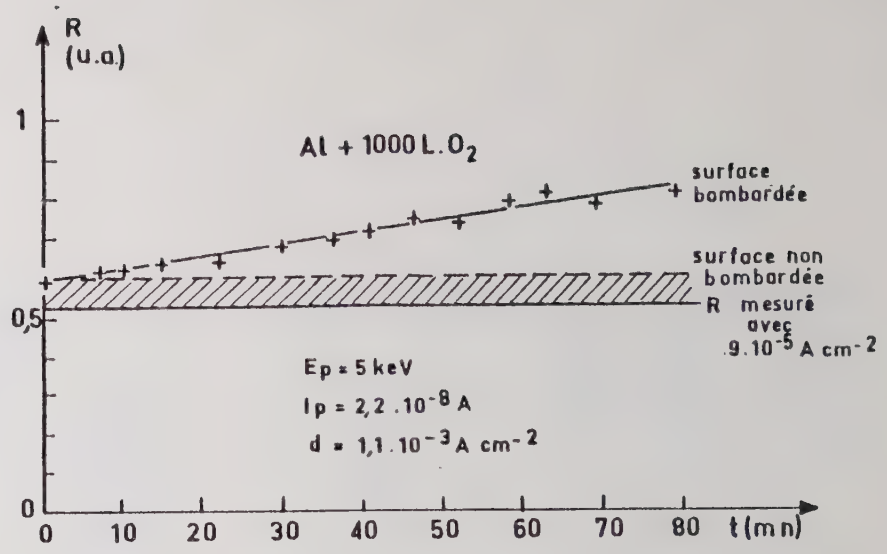

d

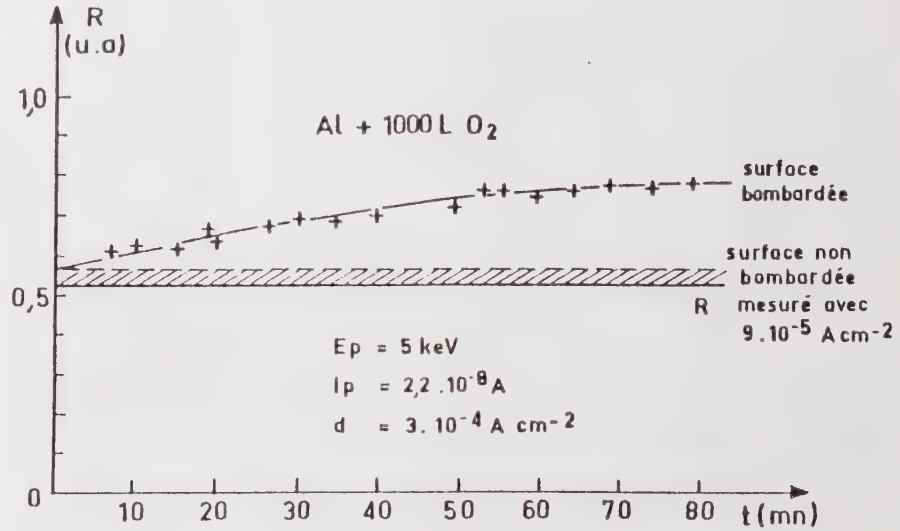
*Fig. 60 (c-d) - Influence de la densité de courant sur les variations de l'intensité du signal $O_{KLL}$ en fonction du temps de bombardement.*

*c - $1,1.10^{-3}$ A.cm$^{-2}$.*

*d - $2,3.10^{-3}$ A.cm$^{-2}$.*



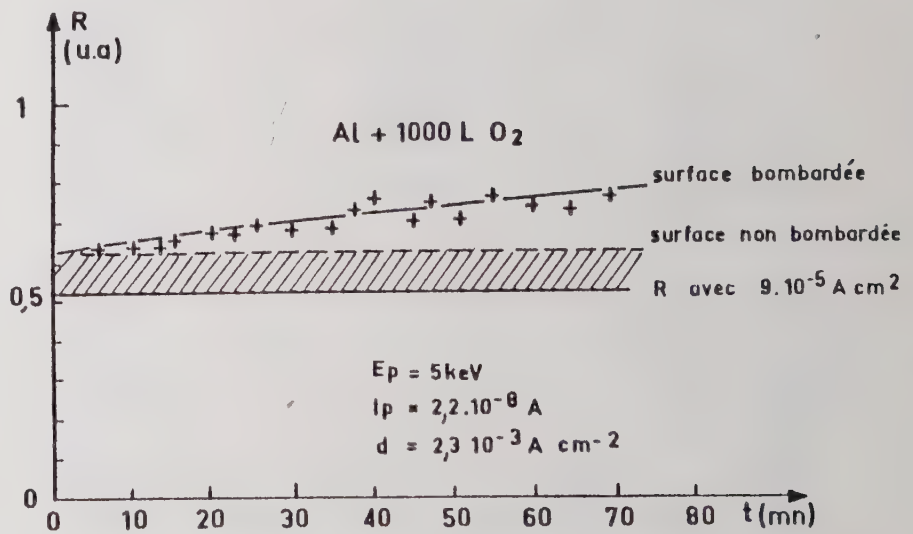




*Fig. 61 - Influence de la densité de courant sur les variations de R en fonction du temps de bombardement.*

On remarque (Fig. 61) une modification de la valeur initiale du rapport R avec la valeur de la densité de courant utilisée. R est d'autant plus grand que la densité est plus importante.

Après une heure environ de bombardement, le rapport R atteint sensiblement la même valeur ($\sim$ 0,8) quelle que soit la densité de courant utilisée.

2.2.3.6 - Profils en profondeur de la concentration de l'oxygène

Nous avons mesuré en S.I.M.S. (Secondary Ion Mass Spectroscopy) les profils de concentration en profondeur de l'oxygène sur deux échantillons A et B d'aluminium polycristallin dont les surfaces sont texturées dans la direction (111).

Les profils de concentration ont été obtenus en utilisant les signaux $AlO^+$ (échantillons A et B) et $O^-$ (échantillon A).

Le nettoyage de l'échantillon B ayant été moins prolongé que celui de l'échantillon A, des impuretés résiduelles métalliques (Na, Mg, K) sont observées en S.I.M.S.

Sur l'échantillon A, différentes expositions à l'oxygène ont été mises en oeuvre :

1) 1000 L ($5.10^{-7}$ Torr) x ($2.10^3$ sec)

2) 10000 L ( $10^{-6}$ Torr) x ( $10^4$ sec)

3) exposition à l'air (760 Torr) x ($\sim$ $10^3$ sec).

Sur l'échantillon B, nous avons fait des expositions légèrement supérieures à 1000 L.

On utilise un bombardement d'ions $Ar^+$ dont l'énergie primaire est de 3 keV. La zone bombardée a une forme elliptique. Sa surface est voisine de 0,1 $cm^2$. Le courant primaire est de $1.10^{-7}$ A, soit une densité de courant de $10^{-6}$ $A.cm^{-2}$. Le nombre d'ions incidents par unité de surface et unité de

temps est donc : $6.10^{12}$ ions.cm$^{-2}$.s$^{-1}$. L'angle d'incidence du faisceau d'ions est de 45° par rapport à la surface.

Dans ces conditions, les rendements de pulvérisation sur l'aluminium et l'alumine sont :

$$\eta_{Al}^{3\ keV} = 3 \text{ atomes/ion incident (Fig. 62.a)}$$

$$\eta_{Al_2O_3}^{3\ keV} = \eta_{Al}^{3\ keV} \quad \text{(Fig. 62. b et c)}$$

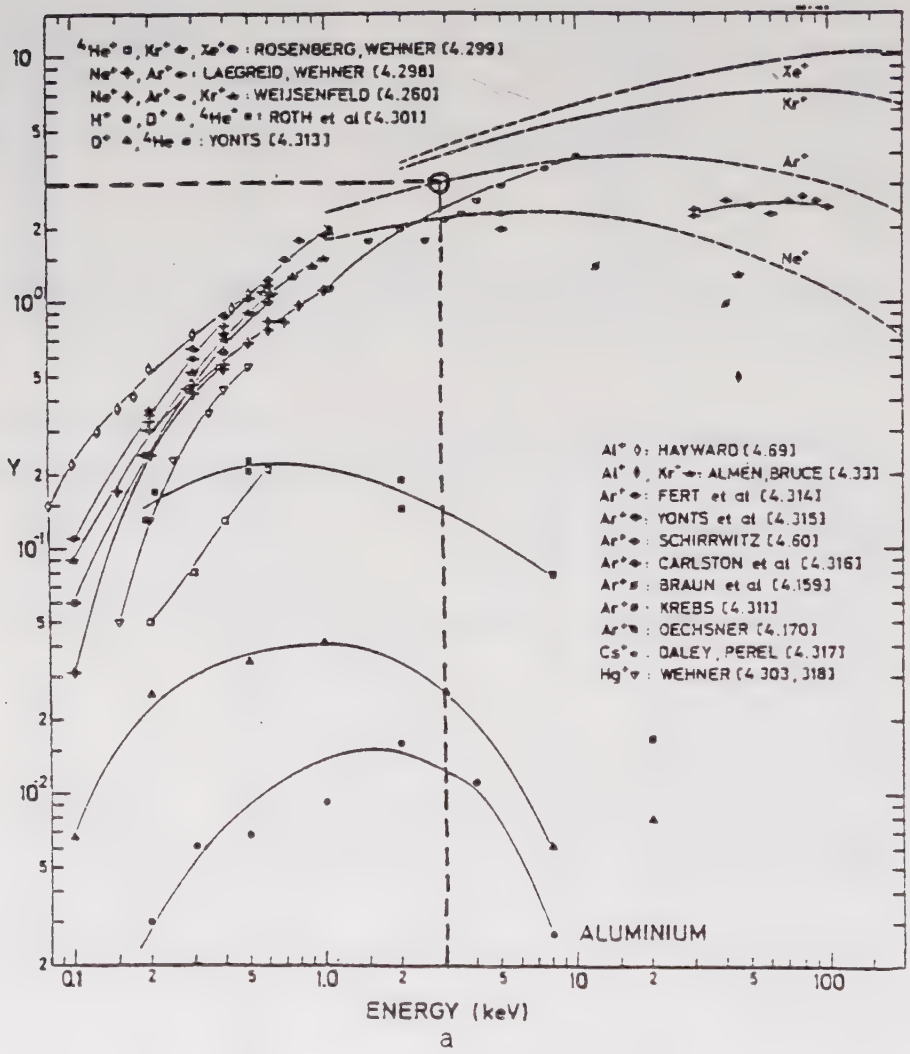



*Fig. 62.a - Rendements de pulvérisation de l'aluminium (d'après H.H. Andersen et H.L. Bay / 183 /).*

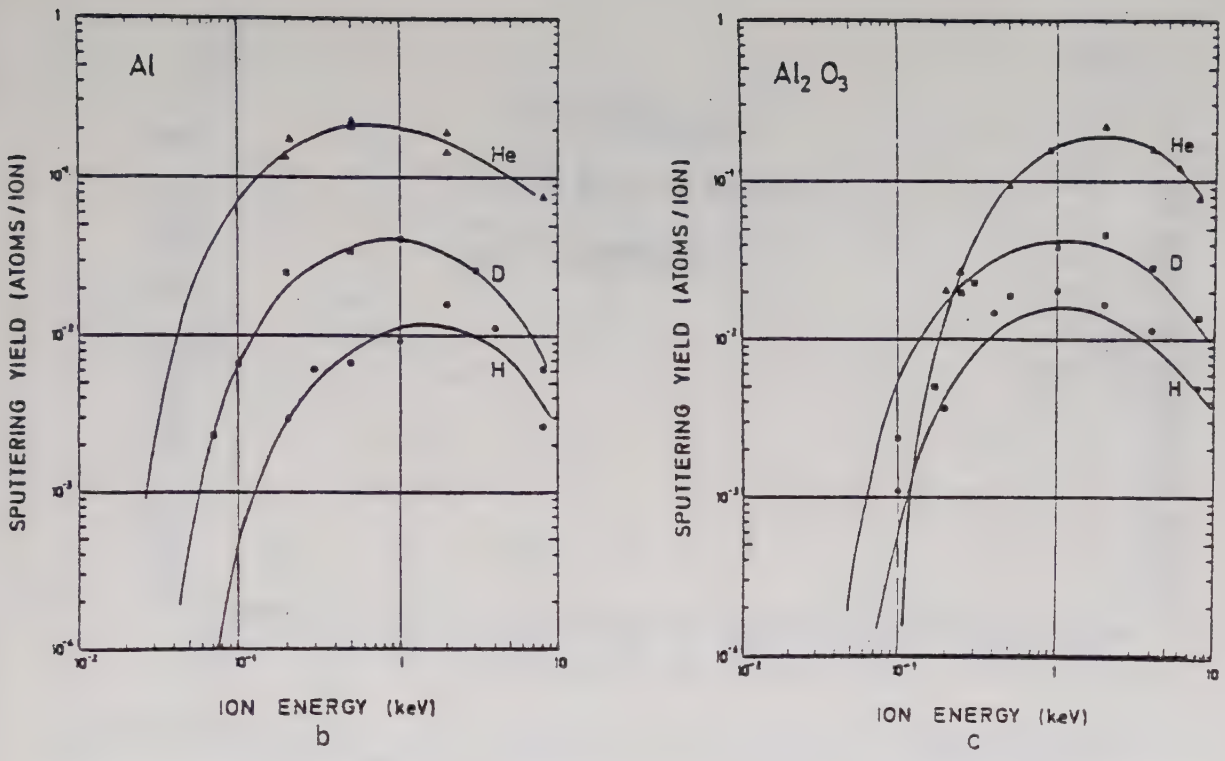



*Fig. 62.b et c - Rendements de pulvérisation de l'aluminium et de l'alumine bombardés avec H, D et He (d'après J. Roth, J. Bohsansky et W. Ottenberger / 184 /.*

Le nombre de masse de l'aluminium est A = 27 et sa masse volumique $\rho$ = 2,7 g.cm$^{-3}$. Le nombre d'atomes d'aluminium par unité de surface est donc voisin de 1,5.10$^{15}$ cm$^{-2}$. Dans ces conditions, le temps nécessaire à l'abrasion d'une monocouche est voisin de 85 secondes.

Le positionnement difficile de l'échantillon après chaque exposition entraîne des fluctuations importantes de l'intensité du signal S.I.M.S. Aussi, nous avons choisi de prendre comme intensité initiale du signal, l'intensité au temps t = 0,5 mn. Cette difficulté de positionnement est aussi à l'origine de différences importantes dans les intensités des signaux obtenus pour des expositions identiques. Pour palier cet inconvénient, nous avons normalisé les profils à l'intensité au temps t = 0,5 mn. A partir des profils de l'intensité des signaux $AlO^+$ et $O^-$ obtenus sur les échantillons A et B (Figs. 63-65) nous avons déduit les profondeurs approximatives de diffusion de l'oxygène (Tableau 6) pour les différentes expositions en considérant que l'épaisseur moyenne de la couche d'oxyde formée à l'air, est voisine de 30 Å.

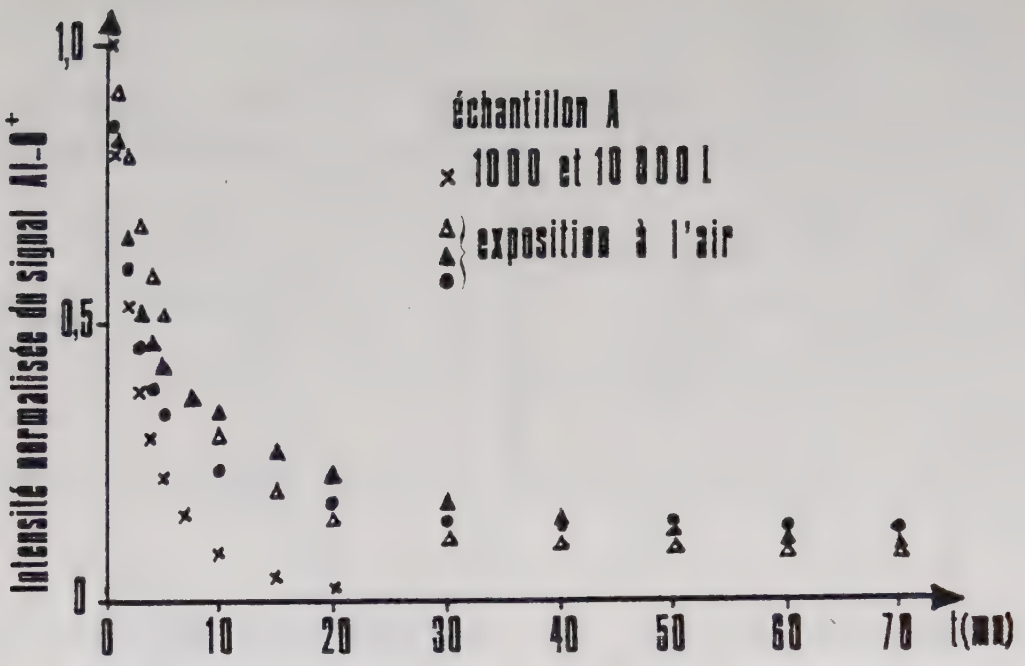



*Fig. 63 - Profils de concentration de l'oxygène ($AlO^+$) après exposition à 1000 L, 10000 L (x) et air (△, ▲, ●) (échantillon A).*

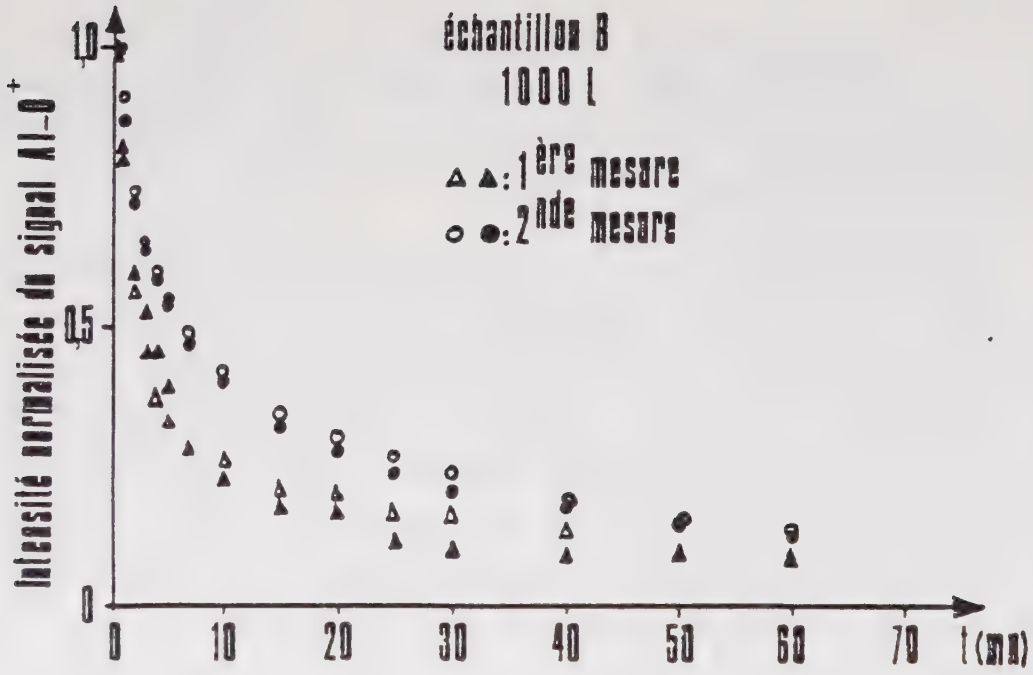



*Fig. 64 - Profils de concentration de l'oxygène ($AlO^+$) après exposition à 1000 L (échantillon B).*

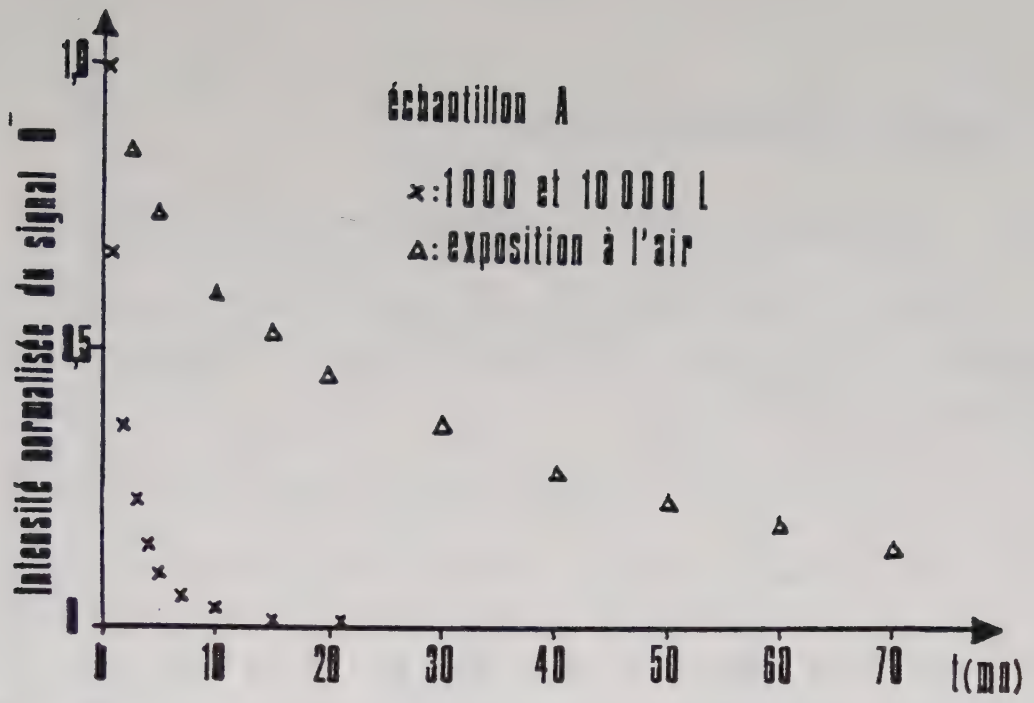



*Fig. 65 - Profils de concentration de l'oxygène ($O^-$) après exposition à 1000 L, 10000 L et exposition à l'air (échantillon A).*

TABLEAU 6

Profondeurs estimées de la couche d'oxyde après différentes expositions

| Signal | $O^-$ | | $AlO^+$ | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Echantillon | A | | A | | | B | |
| Exposition | $10^3/10^4$ | air | $10^3/10^4$ | air | air | $\sim 10^3$ L | $\sim 10^3$ L |
| Profondeur | $\sim$ 3 Å | 30 Å | 7 Å | 30 Å | 30 Å | $\sim$ 5 Å | $\sim$ 10 Å |

## 2.3 - Etude de l'échantillon Al (100)

### 2.3.1 - Evolution des spectres Auger en fonction de l'exposition

Sur les figures 66 sont représentés les spectres Auger E.N(E) et E.dN(E)/dE de la surface Al (100) propre et après différentes expositions à l'oxygène.

Ces spectres sont différents de ceux obtenus sur Al (111).

On observe en effet que l'oxygène n'est détectable en A.E.S. que pour des expositions beaucoup plus importantes (10 L) que sur l'échantillon Al (111) (5 L). On constate, d'autre part, que le pic $Al_{LVV}$ situé à 54 eV apparaît lui aussi pour une exposition plus élevée (> 50 L) que celle nécessaire sur Al (111) (∿ 30 L).

### 2.3.2 - Effets du bombardement électronique sur Al (100)

Afin de comparer les effets du bombardement électronique sur les échantillons Al (111) et Al (100) après exposition à l'oxygène, nous avons repris sur ce dernier l'étude des effets du faisceau électronique (5 keV, $9.10^{-5}$ $A.cm^{-2}$) après différentes expositions à l'oxygène (100 L, 250 L, 1000 L).

Nous avons résumé les résultats obtenus sur la figure 67.

Les effets observés sur Al (100) sont très différents de ceux observés sur Al (111) :

(i) Le signal $O_{KLL}$ n'augmente pas de façon sensible dans la zone bombardée, quelque soit l'exposition.

(ii) Dans la zone bombardée, le rapport R augmente plus faiblement que sur Al (100) et la différence entre sa valeur dans la zone bombardée et celle sur la surface non bombardée reste très faible (∿ 7 % avec 1000 L).

L'étude des effets du bombardement électronique sur la surface Al (100) propre conduit à des résultats analogues à ceux obtenus sur Al (111). On constate une légère contamination par l'oxygène dans la zone bombardée.

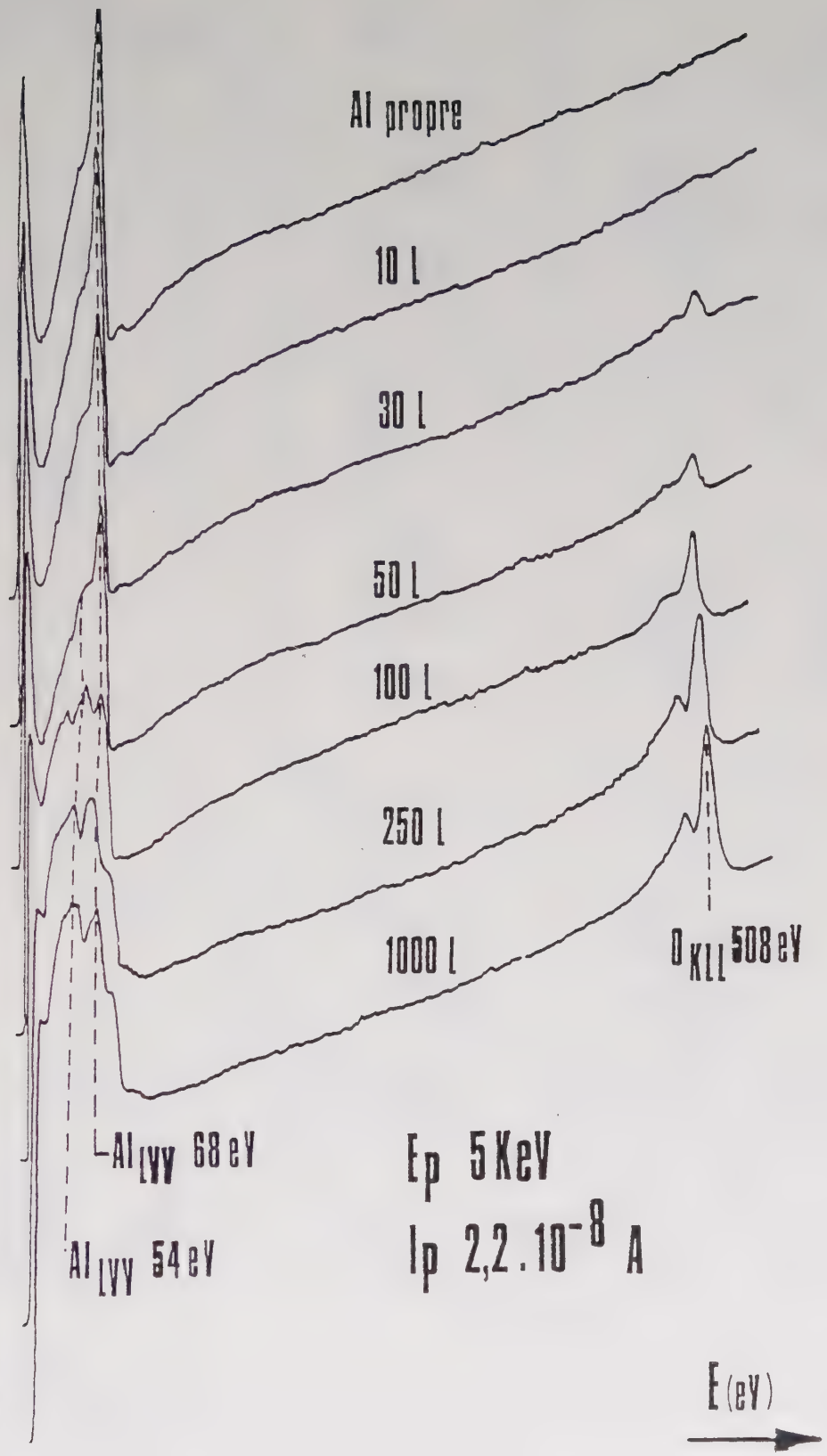



*Fig. 66.a - Evolution du spectre E.N(E) de la surface Al (100) en fonction de l'exposition à l'oxygène ($E_p$ = 5 keV, d = 9.10-5 A.cm-2).*

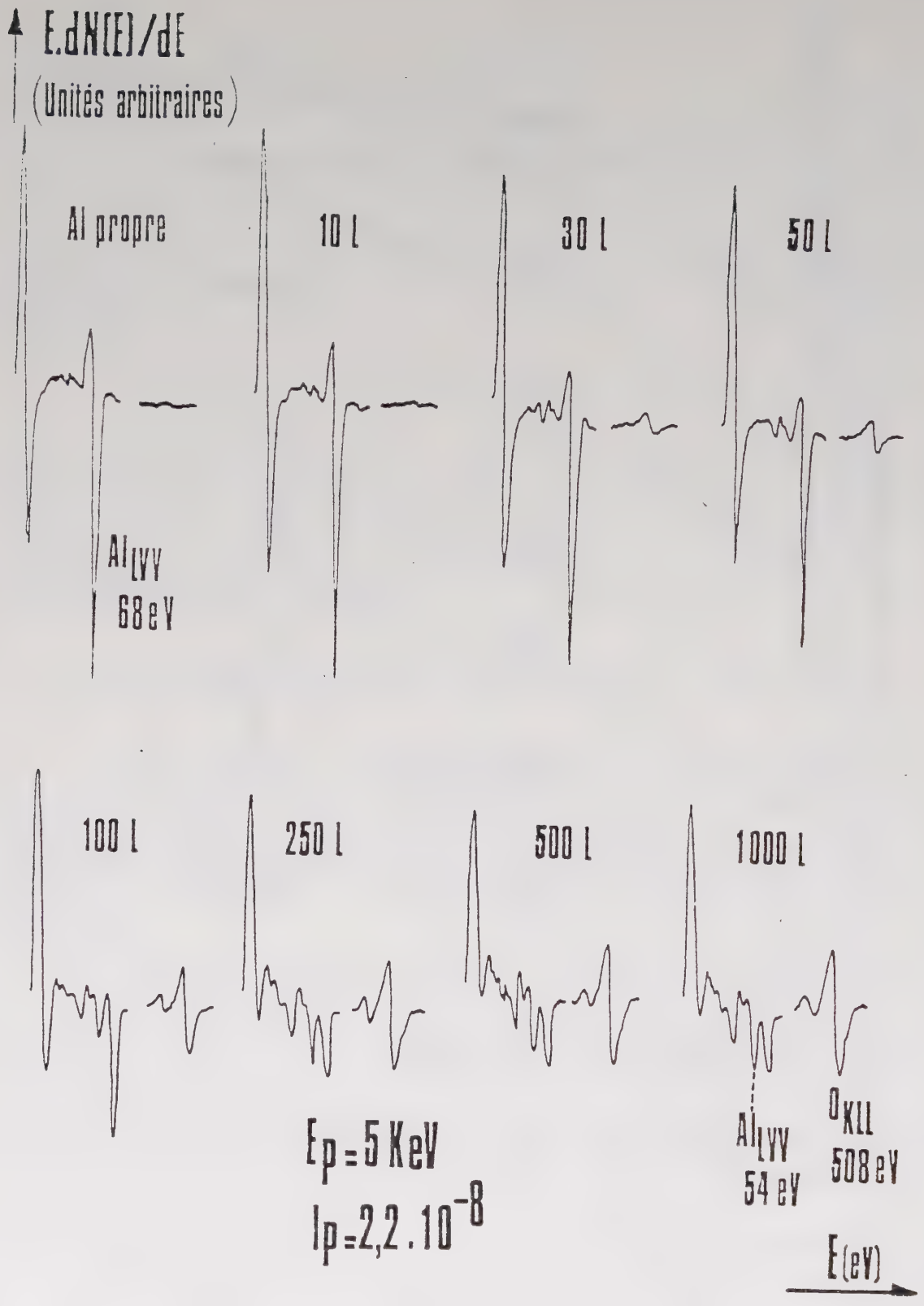



Fig. 66.b - Evolution du spectre E.dN(E)/dE de la surface Al (100) en fonction de l'exposition à l'oxygène ($E_p$ = 5 keV, d = 9.10-5 A.cm$^{-2}$, mod. : 4 v).

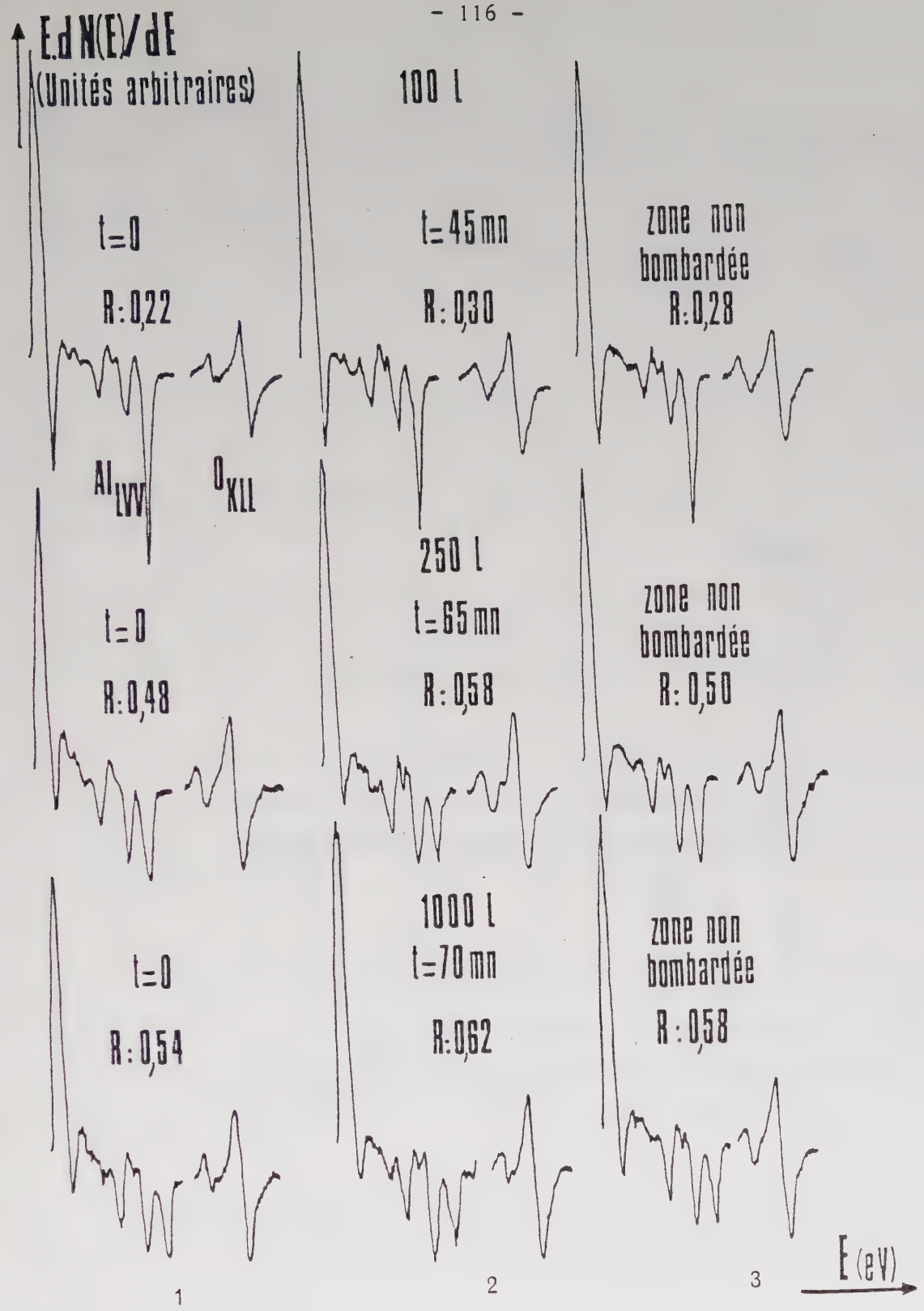



*Fig. 67 - Effets du bombardement électronique sur la surface Al (100) après différentes expositions à l'oxygène (100 L, 250 L, 1000 L).*

*1 - Spectres E.dN(E)/dE avant bombardement (t = 0).*
*2 - Spectres E.dN(E)/dE après bombardement.*
*3 - Spectres E.dN(E)/dE sur la surface non bombardée.*

L'intensité du signal $O_{KLL}$ enregistré au point d'impact du faisceau n'est que très légèrement supérieure à celle observée sur la surface non bombardée, après que l'échantillon ait séjourné 60 mn sous $2.10^{-9}$ Torr (Fig. 68). La contribution du vide résiduel aux phénomènes observés reste négligeable sur la surface Al (100).

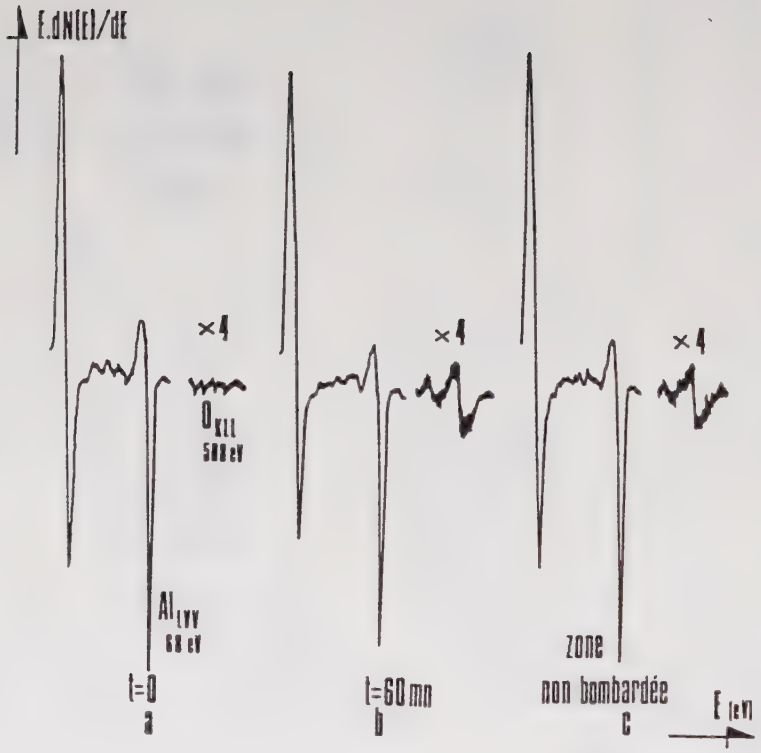



*Fig. 68 - Effets du bombardement électronique (5 keV, $2,2.10^{-8}$ A, $9.10^{-5}$ A.cm$^{-2}$, 70 mn) sur Al (100) propre.*

# 3. DISCUSSION

Nous rappellerons en premier lieu les caractéristiques essentielles de l'oxydation des faces (111) et (100) de l'aluminium. Le comportement différent de ces faces vis-à-vis de l'oxydation est, en effet, un élément essentiel à la compréhension des différences observées lors du bombardement électronique des échantillons Al (111) et Al (100) exposés à l'oxygène.

L'étude de l'origine de l'augmentation de la concentration de l'oxygène observée sur Al (111) fera l'objet du second paragraphe. Nous discuterons dans ce paragraphe la contribution du vide aux effets observés.

Dans le troisième paragraphe, nous étudierons les mécanismes de transport, susceptibles de rendre compte des modifications observées. Nous discuterons, en particulier, les contributions de la diffusion de l'oxygène en surface et en volume .

Dans le quatrième paragraphe, nous étudierons l'effet de la densité de courant sur le taux d'oxydation mesuré au début des cinétiques de modification de la surface sous bombardement électronique. L'analyse des résultats obtenus nous a permis de proposer un modèle pouvant rendre compte des modifications induites par le bombardement électronique.

## 3.1 - Oxydation des faces (100) et (111) de l'aluminium - Rappels

L'évolution des spectres Auger des faces (100) et (111) de l'aluminium au cours des étapes initiales de l'oxydation (Figs. 47 et 66) met en évidence une cinétique de croissance des raies $O_{KLL}$ à 508 eV et $Al_{LVV}$ à 54 eV plus lente pour la face (100) que pour la face (111).

Martinson / 168 / a observé, de même, une augmentation du signal $O_{KLL}$ en fonction de l'exposition à l'oxygène plus lente sur la face (100) que sur la face (111) (Fig. 69).

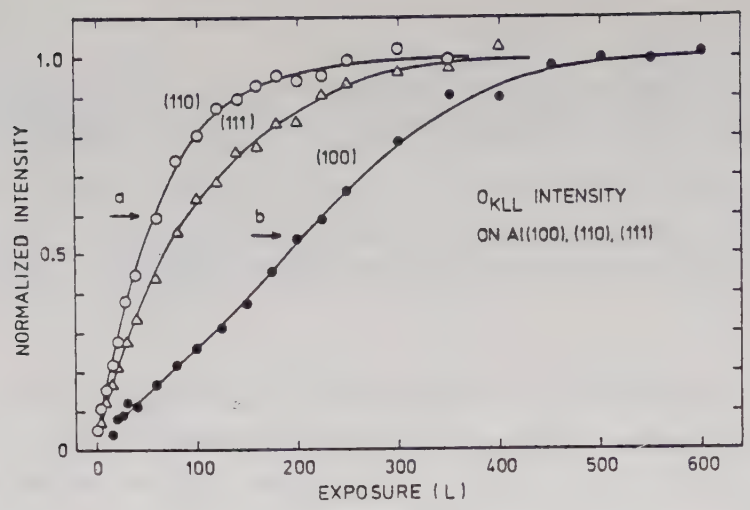



*Fig. 69 - Variation de l'intensité de la raie $O_{KLL}$ en fonction de l'exposition sur Al (100) et (111) (d'après Martinson / 168 /).*

Nous pensons que ces différences ne sont pas la conséquence d'une différence du coefficient de collage de l'oxygène sur les faces (100) et (111) de l'aluminium. L'analyse des spectres E.N(E) représentés sur les figures 47.a et 66.a, montre en effet une évolution du fond continu des spectres E.N(E) de la face (100) différente de celle des spectres de la face (111). Pour la face (111) la concavité du fond continu entre 70 eV et 400 eV, observée sur l'aluminium propre, reste observable au cours de l'oxydation (0 → 1000 L) tandis qu'elle diminue très rapidement sur Al (100) pour disparaître dès 250 L.

Cette structure du fond continu a été étudiée par Duraud / 37 / sur Al et Si. Sur l'aluminium elle est attribuée à l'ionisation du niveau L de l'aluminium par des électrons rétrodiffusés pendant le dernier libre parcours moyen inélastique.

La rapide disparition de cette concavité sur les spectres E.N(E) obtenus sur la face (100) est le signe d'une modification du libre parcours moyen inélastique des électrons, modification attribuée à l'incorporation de l'oxygène dans l'aluminium dès le début de l'exposition à l'oxygène de la face (100).

Cette hypothèse est renforcée par les études comparées en photoémission et en diffraction d'électrons lents de l'oxydation des faces (100) et (111) de l'aluminium / 167-170 /. Ces travaux ont montré que sur la face (111) de l'aluminium, les faibles expositions à l'oxygène (< 50 L) conduisaient à la création d'une phase chimisorbée sans qu'il y ait incor-

poration de l'oxygène. Cette phase chimisorbée sur Al (111) est caractérisée par l'apparition d'un pic situé à 1,4 eV du pic de photoémission du niveau $Al_{2p}$, caractéristique de l'aluminium propre. Pour des expositions plus importantes (> 50 L) on observe sur le spectre de photoémission du niveau $Al_{2p}$ un pic situé à 2,7 eV de celui de l'aluminium propre. Ce pic correspond à l'apparition de la liaison ionique Al-O (Fig. 70.a).

Par contre, dès les faibles expositions de la face Al (100) on observe sur le spectre du niveau $Al_{2p}$ l'apparition du pic caractéristique de la liaison ionique Al-O (Fig. 70.b). Aucune phase chimisorbée n'est observée. Il y a incorporation directe de l'oxygène dans l'aluminium.

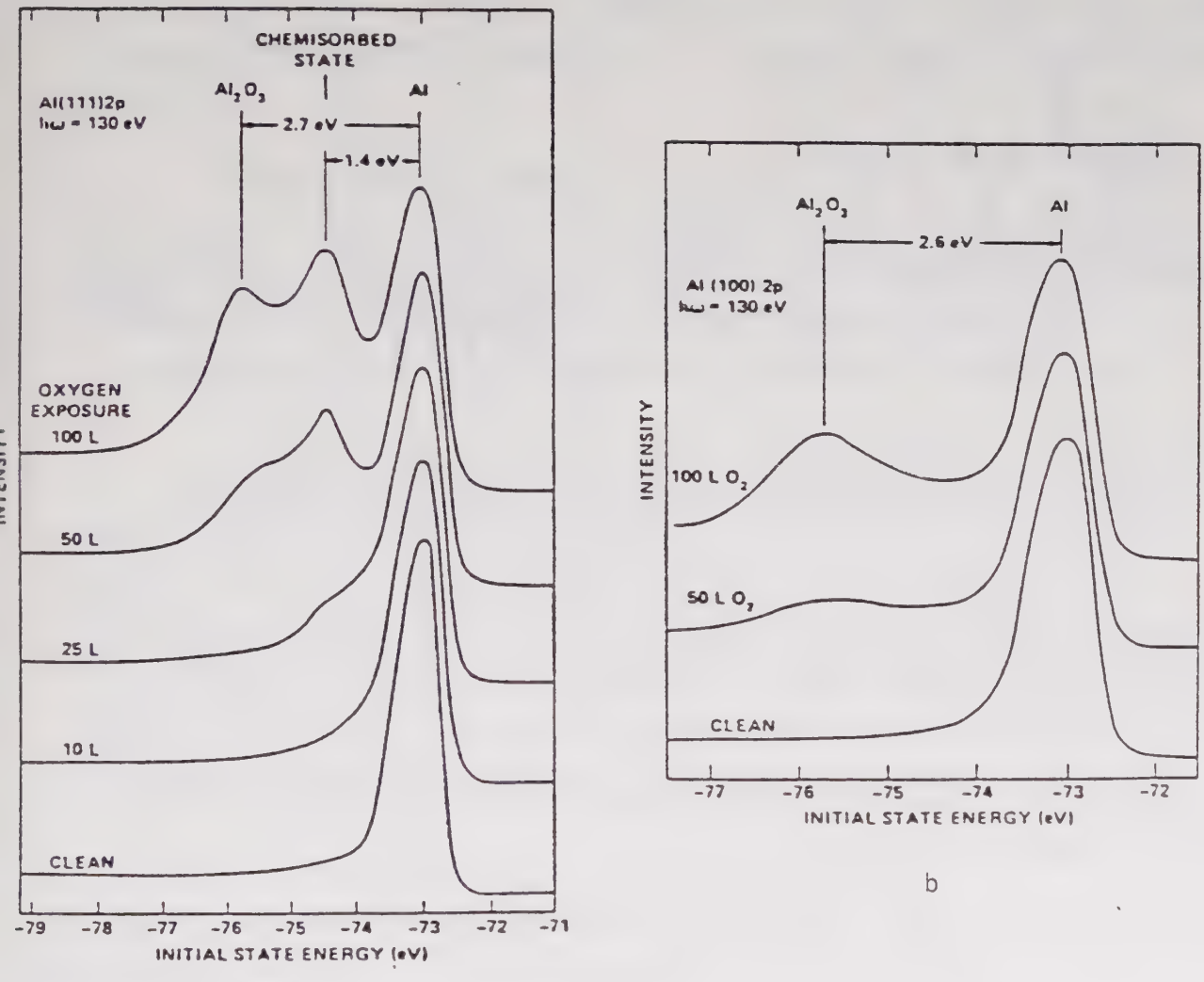



*Fig. 70 - Spectres du niveau Al2p de l'aluminium en fonction de l'exposition à l'oxygène.*

*a - Al (111).*

*b - Al (100).*

Ces résultats sont confirmés par des études en diffraction d'électrons lents / 168-170 /. Ces études mettent en évidence la chimisorption de l'oxygène sur les sites B de la face (111) (Fig. 71.a), confirmant ainsi les calculs de Lang et Williams / 177 /.

La différence de comportement s'explique aisément par les structures très différentes des faces (100) et (111) (Fig. 71). Sur la face (111) l'incorporation de l'oxygène nécessite en effet que les atomes d'oxygène passent à une distance des atomes d'aluminium (1,65 Å) inférieure à la longueur de la liaison Al-O dans l'alumine (1,86 Å) / 168 /.

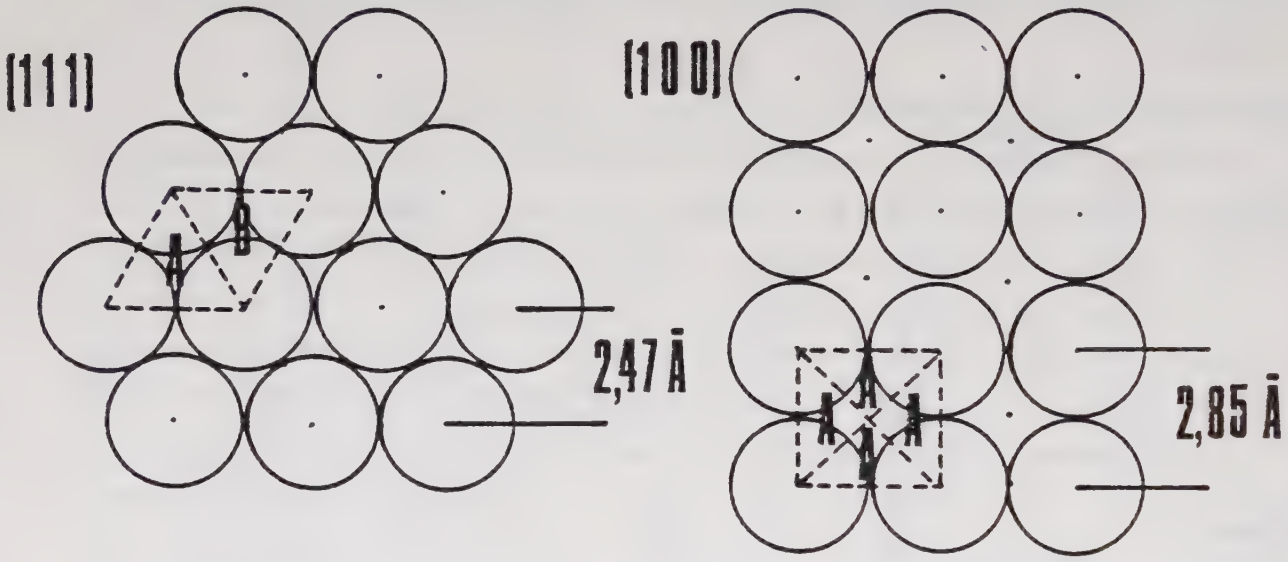



*Fig. 71 - Représentation des faces (111) et (100) de l'aluminium.*

La face Al (100) est moins compacte que la face (111). L'oxygène peut pénétrer par les sites C (Fig. 71.b) pour lesquels la distance Al-O est de 2,02 Å / 168 /.

3.2 - Origine de l'augmentation de la concentration d'oxygène observée sur Al (111)

Le contrôle des effets du bombardement électronique (5 keV, $2{,}2.10^{-8}$ A.cm$^{-2}$, 1 heure) sur les échantillons Al (111) et Al (100) propres, a montré que, dans les conditions du vide utilisé ($2.10^{-9}$ Torr), les modifications de la concentration d'oxygène sont très voisines de celles obser-

vées sur la surface bombardée (Figs. 51 et 68). Les effets du bombardement électronique sont donc négligeables sur un échantillon propre.

Dans les conditions de vide résiduel, obtenues en utilisant le panneau cryogénique refroidi à l'azote liquide et la sublimation de titane ($5.10^{-10}$ Torr), les cinétiques de modification de la surface sous bombardement électronique sont identiques à celles obtenues dans les conditions usuelles ($2.10^{-9}$ Torr). Ce résultat permet d'éliminer l'hypothèse d'une contribution du vide aux phénomènes observés sur l'échantillon Al (111).

Le rôle négligeable du vide est, en outre, confirmé par les études faites sur l'échantillon Al (100) sur lequel on ne remarque qu'une faible modification du taux d'oxydation et l'invariabilité de la concentration de l'oxygène dans la surface bombardée, et ce, quelle qu'ait été l'exposition à l'oxygène.

Les cinétiques de modification de la surface Al (111) sous bombardement électronique (Figs. 56 et 57) montrent que les variations relatives du taux d'oxydation et de la concentration d'oxygène sont sensiblement constantes ($\Delta R \simeq 40$ % ; $\Delta I_{O_{KLL}} \simeq 20$ %) pour les différentes expositions étudiées et pour une durée de bombardement donnée ($\sim$ 70 mn).

Ce résultat met en évidence le rôle prépondérant de l'échantillon, et en particulier l'importance du taux d'oxydation et de la concentration en oxygène de la surface bombardée.

La connaissance que donne la spectroscopie Auger du taux d'oxydation et de la concentration en oxygène de la surface bombardée n'est cependant pas suffisante à la compréhension des phénomènes observés sur la surface Al (111).

Les comportements très différents des faces Al (111) et Al (100), vis-à-vis du bombardement électronique, révèlent de façon significative l'importance de la structure de la surface bombardée.

Nous pensons que ces comportements contradictoires sont la conséquence directe des différences observées dans les étapes initiales de

de l'oxydation des faces Al (111) et Al (100). La présence d'une phase chimisorbée sur la seule face Al (111) est la différence essentielle entre les faces Al (111) et Al (100) et il apparaît vraisemblable que les effets du bombardement électronique, constatés sur la face Al (111) après que celle-ci ait été exposée à l'oxygène, soient directement liés à la présence sur cette face d'une phase chimisorbée.

### 3.3 - Mécanismes de transport de l'oxygène

Si la contribution du vide est négligeable, l'augmentation de la concentration d'oxygène, observée dans la zone bombardée sur la face Al (111), doit être attribuée à une diffusion de l'oxygène vers le volume analysé.

Nous nous proposons d'établir, dans ce paragraphe, les contributions relatives de la diffusion en volume et de la diffusion superficielle.

#### 3.3.1 - Diffusion en volume

Compte tenu de la faible solubilité de l'oxygène dans l'aluminium, l'oxygène incorporé dans le volume de l'échantillon est lié à l'aluminium suivant la liaison Al-O caractéristique de l'alumine $Al_2O_3$.

Dès lors, tout mécanisme de diffusion en volume de l'oxygène nécessite la rupture de cette liaison. Nous avons vu (Chapitre II, § 5) que le mécanisme de Knotek et Feitelman, basé sur un processus Auger de désexcitation inter-atomique, permet d'expliquer la rupture d'une liaison telle que la liaison Al-O sous l'effet du bombardement électronique.

La présence, dans les spectres Auger des surfaces étudiées, du pic $Al_{LVV}$ situé à 54 eV, est la preuve de l'existence de ce processus Auger inter-atomique.

Le calcul, par méthode de Monte-Carlo (Annexe II), de la probabilité d'ionisation du niveau L des atomes d'aluminium, a montré que, dans les conditions choisies pour le bombardement électronique (5 keV, $9.10^5$ $A.cm^{-2}$, 70 mn) tous les atomes d'aluminium situés dans la profondeur de diffusion de l'oxygène ($\leq$ 10 Å) sont susceptibles d'avoir été ionisés en couche L pendant la durée du bombardement.

Cependant, malgré la grande probabilité du processus Auger interatomique, la rupture de la liaison Al-O dans l'échantillon Al (111) semble peu probable. En effet, après une exposition de 1000 L, le caractère métallique de l'échantillon est conservé et, par conséquent, la durée de vie d'une espèce excitée telle que $O^+$ reste très inférieure ($\sim 10^{-16}$ s) à la période de vibration du réseau ($\sim 10^{-13}$ s).

La diffusion en volume de l'oxygène dans $Al_2O_3$ a été observée sous bombardement électronique / 129 /, mais ce péhnomène est accompagné d'une diminution de la concentration superficielle de l'oxygène et d'une réduction de l'aluminium contrairement à ce que nous avons observé sur l'échantillon Al (111).

D'autre part, si la diffusion en volume de l'oxygène vers la surface de la zone bombardée était à l'origine des phénomènes observés sur Al (111), les mêmes effets auraient dû être observés sur la face Al (100).

Il est donc probable, dans ces conditions, que le mécanisme dominant soit la diffusion de surface de l'oxygène.

### 3.3.2 - Diffusion superficielle

#### 3.3.2.1 - Mise en évidence

Si la différence de comportement des faces Al (111) et Al (100) vis-à-vis du bombardement électronique est due à la présence d'une phase chimisorbée sur la seule face Al (111), l'hypothèse d'un mécanisme basé sur la diffusion superficielle de l'oxygène de la phase chimisorbée devient très vraisemblable.

Cette hypothèse est confirmée par les effets de la densité de courant.

Sur la figure 61 sont représentées les variations du taux d'oxydation R de la surface Al (111) en fonction de la durée du bombardement électronique, pour différentes densités de courant. On observe, sur cette figure, le rôle important de la densité de courant sur la valeur initiale du taux d'oxydation de la surface. Les différences observées sur cette

valeur initiale peuvent s'expliquer en partie par la différence des doses mises en jeu selon la densité de courant utilisée. Le temps nécessaire pour balayer le domaine d'énergie (0 → 75 eV) où apparaissent les pics à 54 eV et 68 eV de l'aluminium étant constant (2 minutes) quelle que soit la densité de courant utilisée, la dose nécessaire pour déterminer la valeur initiale du taux d'oxydation est proportionnelle à la densité de courant utilisée. La dose correspondant à la détermination de la valeur initiale de R avec la densité de courant la plus élevée ($2,3.10^{-3}$ $A.cm^{-2}$) est de $1,72.10^{18}$ $e.cm^{-2}$. Nous avons porté (Tableau 7) les durées de bombardement nécessaires pour obtenir une dose identique avec les différentes densités de courant ainsi que les valeurs de R correspondant à ces différentes durées de bombardement. On constate, qu'à dose égale ($1,72.10^{18}$ $e.cm^{-2}$), la valeur du taux d'oxydation R est différente selon la densité de courant utilisée. Cette valeur est d'autant plus importante que la densité de courant est plus faible et donc que la durée du bombardement est plus longue.

TABLEAU 7

Durées de bombardement correspondant à une dose égale à $1,72.10^{-18}$ $e.cm^{-2}$ (dose utilisée pour déterminer la valeur initiale de R avec la densité la plus élevée) et valeurs de R correspondant à cette dose pour les différentes densités de courant utilisées

| Densité | Durée de bombardement pour $1,72.10^{18}$ $e.cm^{2}$ | Valeur de R correspondante |
|---|---|---|
| $9 .10^{-5}$ $A.cm^{-2}$ | 50 mn | 0,76 |
| $3. 10^{-4}$ $A.cm^{-2}$ | 15 mn | 0,64 |
| $1,1.10^{-3}$ $A.cm^{-2}$ | 4 mn | 0,62 |
| $2,3.10^{-3}$ $A.cm^{-2}$ | 2 mn | 0,62 |

La différence importante observée entre les valeurs de R, correspondant à une dose de $1,72.10^{18}$ $e.cm^{-2}$, obtenues avec la densité la plus élevée ($2,3.10^{-3}$ $A.cm^{-2}$) et la densité la plus faible ($9.10^{-5}$ $A.cm^{-2}$) met en évidence la contribution, aux phénomènes observés, d'un mécanisme indépendant de la densité de courant. L'existence de ce mécanisme apparaît nettement sur la figure 60 où sont représentées les variations de l'intensité de la raie Auger $O_{KLL}$ en fonction de la durée du bombardement, pour les différentes densités de courant utilisées. On constate sur cette figure que les valeurs initiales de l'intensité du signal $O_{KLL}$ ne varient pas, en fonction de la densité de courant ou de la dose, de la même façon que le taux d'oxydation R. Nous avons représenté sur la figure 72 les valeurs initiales de l'intensité $O_{KLL}$ en fonction de la dose utilisée selon la densité de courant. Contrairement à ce qui est observé pour le taux d'oxydation R, on n'observe aucune augmentation du signal $O_{KLL}$ avec la densité de courant. Ce résultat montre que l'augmentation du signal $O_{KLL}$, observée au cours du bombardement électronique, est indépendante de la densité de courant utilisée. L'augmentation de la concentration d'oxygène n'est donc pas la conséquence d'une diffusion de l'oxygène en volume, de l'intérieur

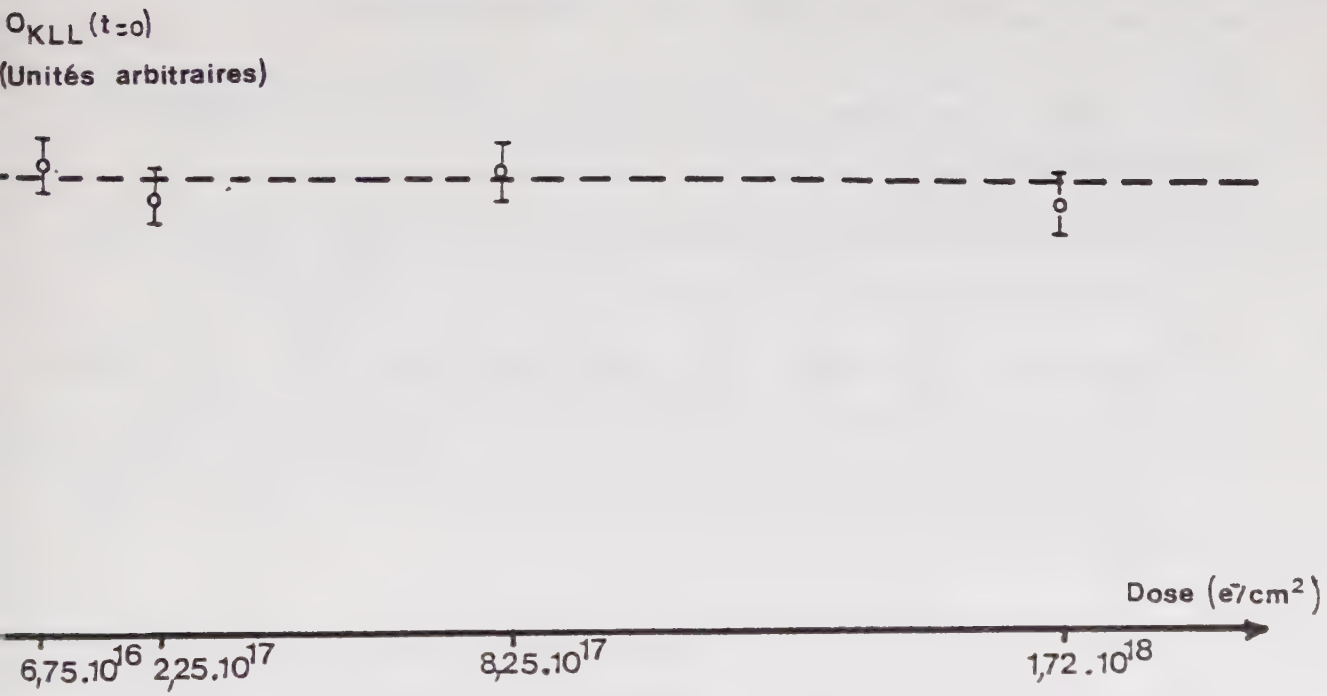



*Fig. 72 - Valeurs de l'intensité initiale du pic $O_{KLL}$ en fonction des doses mises en oeuvre selon la densité de courant utilisée.*

*Les hauteurs pic à pic du signal (mode E.dN(E)/dE) sont normalisées par rapport à la hauteur du fond continu à 520 eV mesuré en mode E.N(E).*

du volume bombardé vers la surface. Ce fait confirme l'hypothèse d'une diffusion superficielle de l'oxygène chimisorbé, de l'extérieur de la zone bombardée vers l'intérieur de celle-ci et explique que l'augmentation de la concentration en oxygène dans la zone bombardée soit indépendante de la densité de courant utilisée. Cette augmentation semble dépendre essentiellement de la durée du bombardement.

La supériorité de la valeur de R, obtenue à dose égale, pour des densités de courant plus faibles (Tableau 7) est due à un apport d'oxygène, dans la zone bombardée, d'autant plus important que la durée du bombardement est plus longue.

L'hypothèse d'une diffusion superficielle de l'oxygène chimisorbé sur Al (111) est confirmée par la différence de comportement des faces Al (111) et Al (100) vis-à-vis du bombardement électronique.

L'étude de l'influence de la densité de courant sur les valeurs initiales du taux d'oxydation R et de l'intensité du signal $O_{KLL}$ montre que l'étape initiale de l'augmentation du taux d'oxydation ne concerne que les atomes d'oxygène déjà présents dans la zone bombardée.

Nous pouvons donc discerner deux mécanismes principaux dans les effets observés :

(i) Un mécanisme dont la cinétique est liée à la densité de courant : ce mécanisme correspond à l'augmentation du taux d'oxydation.

(ii) Un mécanisme, indépendant de la densité de courant. Il est à l'origine de la diffusion superficielle de l'oxygène et permet d'expliquer la différence du taux d'oxydation mesurés à dose égale ($1,72.10^{18}$ $e.cm^{-2}$) pour deux densités de courant différents ($2,3.10^{-3}$ et $9.10^{-}$ $A.cm^{-2}$) (Tableau 7).

Après une exposition à 1000 L d'oxygène, tous les sites où l'oxygène est susceptible de se chimisorber sur la face Al (111) sont occupés. Dans ces conditions, la diffusion superficielle de l'oxygène vers la zone bombardée ne peut avoir lieu que si des sites de chimisorption sont

libres dans celle-ci. L'augmentation du taux d'oxydation dans la zone bombardée est la conséquence de l'incorporation dans l'aluminium de l'oxygène chimisorbé.

Nous préciserons le mécanisme de l'incorporation dans le paragraphe suivant. Ce processus, en libérant des sites d'adsorption dans la zone bombardée permet la diffusion de l'oxygène chimisorbé vers celle-ci où il est incorporé sous l'effet des électrons incidents.

3.3.2.2 - Mécanisme de la diffusion superficielle

L'augmentation de la concentration d'oxygène dans la zone bombardée ne dépend pas de la densité de courant mais semble liée essentiellement à la durée du bombardement électronique. Deux hypothèses sont possibles quant à la nature de la diffusion superficielle de l'oxygène :

(i) Diffusion thermique : La diffusion de l'oxygène a lieu du simple fait de l'existence de sites d'adsorption libres dans la zone bombardée. Cette diffusion serait analogue à celle observée sur les fractures de silicium (Chapitre I, § 2.2.2).

(ii) Diffusion stimulée : La rétrodiffusion des électrons sur la surface bombardée puis sur la lentille objectif peut être responsable du bombardement électronique de la surface de l'échantillon par des électrons de faible énergie, hors de la zone bombardée par le faisceau incident (Fig. 73).

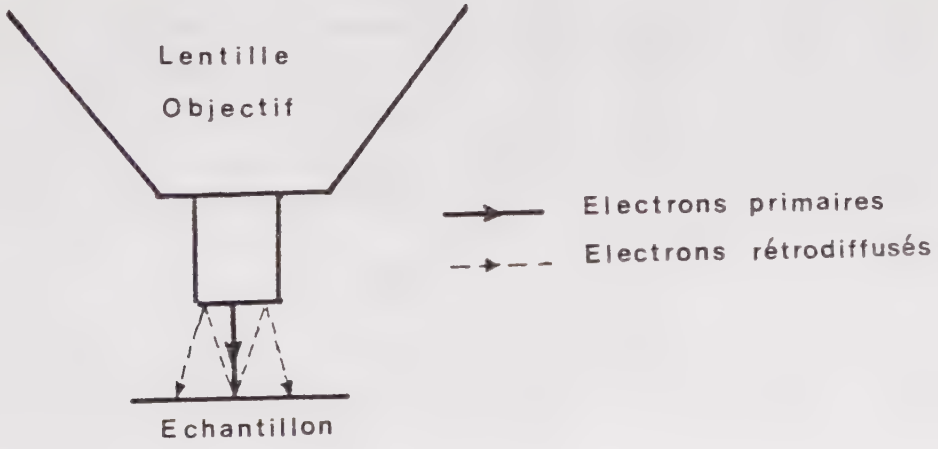



*Fig. 73 - Représentation schématique de la rétrodiffusion des électrons.*

Ces électrons peuvent provoquer des excitations électroniques de l'oxygène chimisorbé et un mécanisme basé sur la désorption/recapture des espèces excitées (Chapitre III, § 4) peut fournir aux atomes d'oxygène l'énergie suffisante à vaincre la barrière de potentiel de diffusion superficielle.

L'énergie d'activation de diffusion superficielle d'une espèce chimisorbée est généralement comprise entre 10 et 20 % de l'énergie de la liaison de chimisorption de cette espèce à la surface considérée / 178 /. En ce qui concerne la liaison de chimisorption de l'oxygène sur l'aluminium, des études expérimentales / 179 / et théoriques / 177 / ont conclu à une énergie comprise entre 5 et 6 eV pour les étapes initiales de la chimisorption.

Cette énergie diminue avec le taux de recouvrement θ de la surface (Fig. 74). Bond / 180 / et Mayward et Trapnell / 181 / ont étudié en détail la diminution de la chaleur d'adsorption avec le taux recouvrement θ.

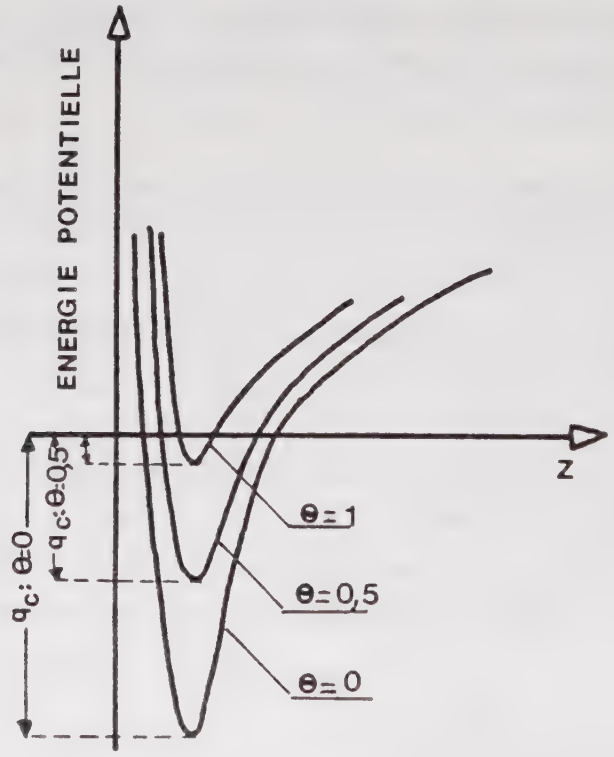



*Fig. 74 - Variation schématique de la chaleur d'adsorption avec le taux de recouvrement θ de la surface (d'après / 180 /).*

En conséquence, l'énergie d'activation de diffusion superficielle sur la surface Al (111) exposée à 1000 L d'oxygène est très faible.

L'hypothèse d'un mécanisme de diffusion stimulée par les électrons rétrodiffusés sur les parois (Fig. 73) est renforcée par les effets réducteurs du faisceau, observés à 230 eV. Sous un bombardement électronique avec une énergie primaire de 5 keV, la distribution énergétique des électrons rétrodiffusés est telle que la majeure partie de ces électrons ont une énergie inférieure à quelques centaines d'électrons-volts. Ces électrons auront donc, à l'extérieur du point d'impact du faisceau incident, un effet réducteur sur la surface de l'échantillon.

3.3.3 - Mécanisme de l'incorporation de l'oxygène dans la zone bombardée

L'augmentation du taux d'oxydation de la surface dans la zone bombardée est la conséquence de l'incorporation de l'oxygène sous l'effet du bombardement électronique.

L'énergie d'activation que doit vaincre un atome d'oxygène, chimisorbé sur la face Al (111), pour être incorporé dans l'aluminium est faible. Bradshaw / 175 / a étudié par photoémission l'influence de la température sur l'incorporation de l'oxygène chimisorbé sur la face Al (111) après que celle-ci ait été exposée à 30 L d'oxygène. Il a montré qu'à 450°C la phase chimisorbée était complètement incorporée, avec formation de la liaison ionique Al-O et conservation de la quantité totale d'oxygène.

Une étude comparable a été faite par Foldström / 170 /. Ses résultats montrent qu'entre 160°C et 200°C, le pic caractéristique de la phase chimisorbée observable après une exposition à 100 L d'oxygène disparaît et est remplacé par le pic caractéristique de la liaison ionique Al-O (Fig. 75).

L'énergie d'activation nécessaire à l'incorporation de l'oxygène est fournie dans ce cas par énergie thermique. Les températures, auxquelles la transition entre chimisorption et oxydation est observée, indiquent une faible valeur de l'énergie d'activation d'incorporation (à 450°C, kT = 53 meV).

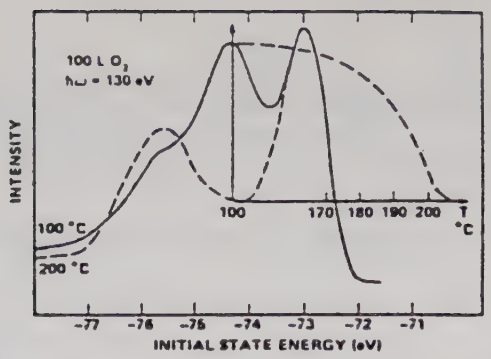



*Fig. 75 - Influence de la température sur la région $Al_{2p}$ du spectre de photoémission d'une surface Al (111) exposée à 100 L d'oxygène (d'après / 170 /).*

La valeur de l'énergie d'activation d'incorporation varie avec le taux de recouvrement de la surface. La charge négative $\delta^-$ des atomes d'oxygène chimisorbés est à l'origine d'un potentiel de surface négatif, auquel est associé un champ électrique qui a pour effet un abaissement de l'énergie d'activation $E^*$ de l'incorporation de l'oxygène. Cet abaissement peut aussi s'expliquer par la diminution de la chaleur d'adsorption avec le taux de recouvrement (Fig. 76).

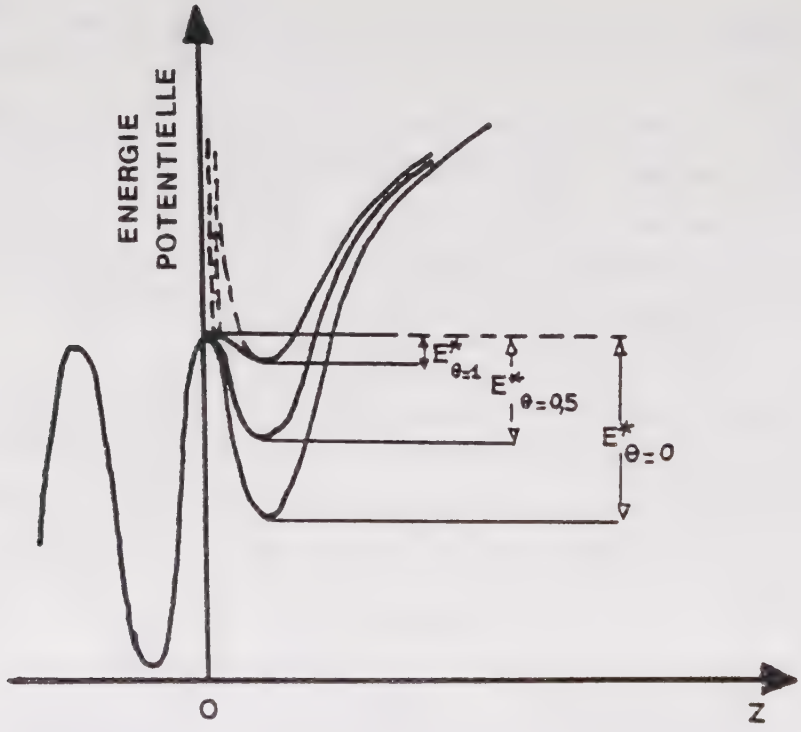



*Fig. 76 - Représentation schématique de la diminution de l'énergie d'activation d'incorporation $E^*$ avec le taux de recouvrement.*

Une conséquence de l'abaissement de cette énergie d'activation est l'incorporation de l'oxygène, observée, à température ambiante sur Al (111), dès que l'exposition à l'oxygène est supérieure à 50 L.

Il semble donc, qu'après une exposition à 1000 L d'oxygène, les atomes d'oxygène qui restent chimisorbés sur la surface Al (111) n'aient à vaincre qu'une très faible énergie d'activation pour être incorporés.

Il est probable que le bombardement électronique puisse fournir aux atomes d'oxygène chimisorbés l'énergie nécessaire à vaincre la barrière d'activation.

On peut envisager un mécanisme d'excitation électronique analogue à celui proposé au Chapitre II (§ 4), l'énergie cinétique acquise par l'espèce excitée avant sa recapture par la surface pouvant suffire à lui faire vaincre la barrière d'activation d'incorporation. Cette explication ne permet cependant pas d'expliquer les effets différents observés à 230 eV et 5 keV.

Compte tenu de la faible valeur de l'énergie nécessaire à l'incorporation, nous avons étudié la contribution, aux phénomènes observés, d'un mécanisme de transfert direct de moment des électrons incidents d'énergie primaire 5 keV, aux atomes d'oxygène chimisorbés.

Après une exposition à 1000 L d'oxygène, l'oxygène est chimisorbé sur une surface présentant un certain taux d'oxydation. La valeur exacte de l'énergie d'activation d'incorporation de la phase chimisorbée, en équilibre avec l'oxyde formé après une exposition de 1000 L n'est pas connue. On peut cependant considérer que l'incorporation des premiers atomes de cette phase chimisorbée nécessite une énergie d'activation très faible, voisine de l'énergie thermique correspondant à la température ambiante à laquelle l'oxyde a été formé, soit quelques dizaines de meV. Cette énergie d'activation augmente au fur et à mesure de l'incorporation supplémentaire d'oxygène sous le faisceau d'électrons. Pour le calcul de la section efficace de transfert direct de moment, nous avons considéré une énergie d'activation moyenne égale à 100 meV.

L'énergie E cédée à un atome de masse M par un électron de masse m et d'énergie primaire E est donnée par l'équation :

$$\Delta E = E \frac{4\ m}{M + m} \sin^2 \frac{\theta}{2}$$

où $\theta$ désigne l'angle de diffusion de l'électron incident. L'angle $\theta$ minimum nécessaire pour que soit communiquée une énergie de 100 meV à un atome d'oxygène doit être égal, dans les conditions de bombardement ($E_p$ = 5 keV), à 45° .

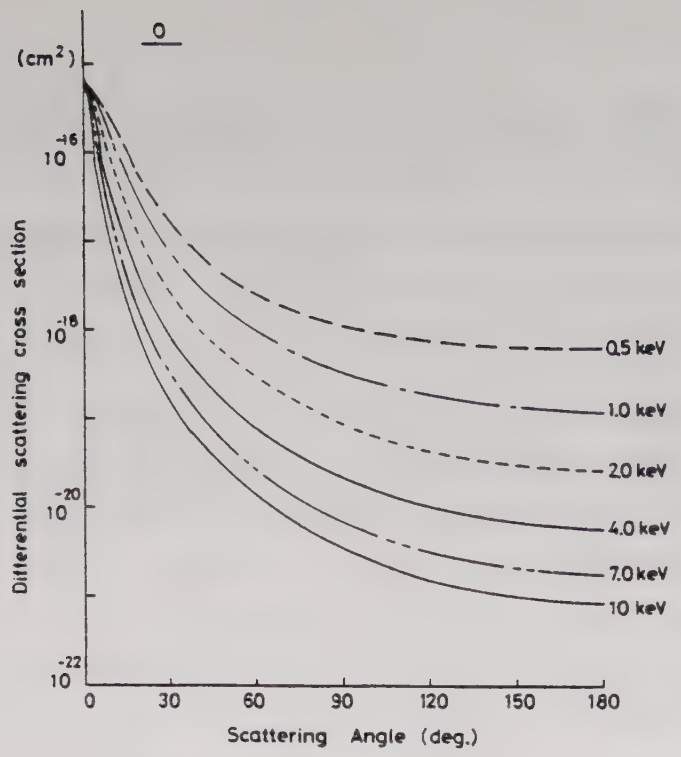
Sur la figure 78.a sont représentées les sections efficaces différentielles $\sigma_d$ de transfert direct de moment d'un électron à un atome d'oxygène pour différentes tensions d'accélération.

Pour un transfert d'énergie $\Delta E$ donné, auquel correspond un angle $\theta_o$ de diffusion, la section efficace totale $\sigma$ est donnée par l'égalité / 186 /

$$\sigma_{\Delta E} = \int_0^{180°} 2\ \pi \sin \theta \ .\ \sigma_d \ d\theta$$

La section efficace $\sigma'$ correspondant à un transfert d'énergie de 100 meV a une valeur de $2.10^{-19}$ $cm^2$. Ainsi, avec la densité de courant la plus faible utilisée ($9.10^{-5}$ $A.cm^{-2}$) 10 % des atomes d'oxygène chimisorbés dans la zone bombardée, seront le siège d'un processus élastique avec transfert d'une énergie de 100 meV, toutes les 15 minutes environ.

Il est donc probable dans ces condition que l'oxygène chimisorbé puisse rapidement vaincre la barrière de potentiel d'incorporation et être transformé en oxyde dans la zone bombardée. Cette transformation a pour effet une augmentation rapide du taux d'oxydation dans cette zone.



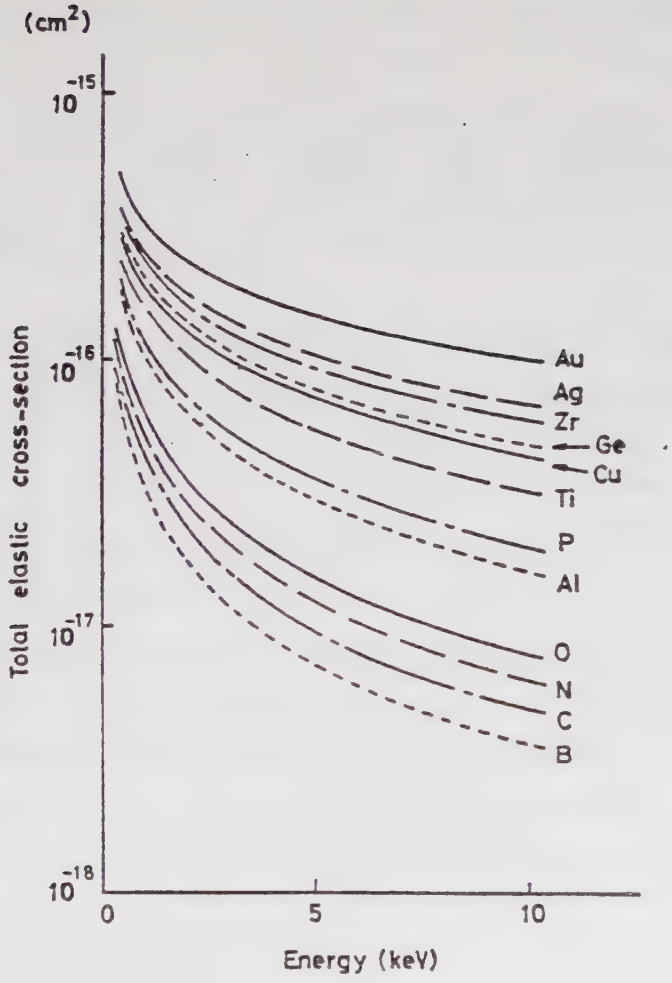




*Fig. 78 - Sections efficaces différentielles (a) et totales (b) de transfert direct de moment (d'après / 186 /).*

Les effets observés dans la zone bombardée sont donc le résultat de la combinaison de deux mécanismes aux cinétiques différentes :

(i) un mécanisme rapide d'incorporation de l'oxygène dans la zone d'impact du faisceau incident ; la cinétique de ce mécanisme dépend directement de la densité de courant.

(ii) un mécanisme plus lent de diffusion de l'oxygène chimisorbé vers la zone bombardée ; la cinétique de ce mécanisme est indépendante de la densité de courant ; elle ne dépend que de l'intensité primaire du faisceau incident.

## 4. RESUME ET CONCLUSIONS

Nous nous sommes proposés, dans ce chapitre, d'étudier les effets du bombardement électronique sur la surface d'un polycristal d'aluminium, texturée dans la direction (111), après exposition à l'oxygène.

Une étude préliminaire a mis en évidence l'importance de la tension d'accélération sur la nature des phénomènes observés. Le bombardement électronique sous une faible énergie primaire (230 eV) diminue le taux d'oxydation de la surface, tandis qu'à 5 keV on observe une augmentation de ce taux d'oxydation ainsi qu'un accroissement de la concentration en oxygène.

L'étude approfondie des effets du bombardement électronique à 5 keV sur la surface Al (111) après exposition de celle-ci à l'oxygène, a permis de mettre en évidence la contribution essentielle de l'oxygène chimisorbé sur cet échantillon. Le rôle du vide ($2.10^{-9}$ Torr), contrôlé sur un échantillon propre, est négligeable. L'absence d'effets d'irradiation, dans des conditions expérimentales analogues, sur un monocristal Al (100) sur lequel il n'y a pas chimisorption de l'oxygène mais incorporation directe avec formation d'oxyde, confirme le rôle primordial de la phase chimisorbée sur Al (111) dans les phénomènes observés.

L'étude de l'influence de la densité de courant sur les phénomènes observés sur Al (111) nous a permis de montrer que ces phénomènes sont le résultat de la combinaison de deux mécanismes principaux :

(i) Un mécanisme de transfert direct de moment des électrons incidents aux atomes d'oxygène chimisorbés : ce mécanisme a lieu dans la zone d'impact du faisceau. Il est responsable de la transformation de la phase chimisorbée en oxyde, sous un bombardement à 5 keV. A cette énergie, en considérant une énergie d'activation moyenne de 100 meV, nous avons trouvé que la section efficace de transfert direct de moment est voisine de $2.10^{-19}$ $cm^2$. La valeur importante de cette section efficace explique l'oxydation rapide observée au point d'impact du faisceau. La section efficace diminuant très rapidement avec l'énergie primaire, ce mécanisme est inexistant pour une énergie primaire de 250 eV.

(ii) Un mécanisme de diffusion superficielle de l'oxygène : ce mécanisme est responsable de l'augmentation de la concentration d'oxygène dans la zone d'impact du faisceau primaire. La diffusion de l'oxygène chimisorbé vers la surface bombardée, où des sites d'adsorption sont libérés lors de l'incorporation de l'oxygène, est accélérée par les électrons rétrodiffusés sur la lentille objective et les parois de la chambre d'analyse. Ces électrons de faible énergie provoquent des excitations électroniques des espèces adsorbées dont ils accélèrent la diffusion. L'existence de ce phénomène est confirmée par les effets réducteurs du bombardement électronique à 230 eV.

L'importance des effets du bombardement électronique mis en évidence dans cette étude, renforce la nécessité de précautions importantes lors de la mise en oeuvre de la spectroscopie des électrons Auger. Ces précautions sont indispensables lorsqu'on désire étudier, par cette méthode, les étapes initiales de l'interaction d'un gaz avec une surface.

# CONCLUSION

Issue de la combinaison de la microscopie électronique à balayge (M.E.B.) et de la spectrométrie d'électrons, la microscopie Auger à balayage (S.A.E.M.) a étendu le domaine des applications de la spectroscopie des électrons Auger (A.E.S.) en permettant d'associer l'observation de la surface et l'analyse de domaines microscopiques.

L'utilisation de faisceaux électroniques de brillance élevée et de petites tailles (< 1 µm) a cependant rendu plus sensibles les effets perturbateurs du bombardement électronique souvent observés en A.E.S. Ces effets peuvent être à l'origine d'une non-reproductibilité de l'analyse A.E.S. et contribuent à la dispersion des résultats présentés dans la littérature. Leur existence nécessite des précautions dans la mise en oeuvre expérimentale de la méthode et complique souvent l'interprétation des résultats obtenus.

Les possibilités de micro-analyse de la microscopie Auger à balayage et le contrôle systématique des conditions expérimentales nous ont permis d'étudier précisément certains effets du bombardement électronique et de mettre en évidence des mécanismes de création de dégât jusqu'ici non étudiés.

Dans le premier chapitre, nous avons rappelé brièvement les principes fondamentaux de l'A.E.S. Compte tenu de l'importance de la propreté des surfaces mises en oeuvre en A.E.S., nous avons ensuite décrit une procédure de nettoyage utilisée pour un échantillon d'aluminium de pureté 99,99 %. Cette procédure utilise l'action combinée d'un chauffage à 450°C et de l'abrasion ionique ($Ar^+$, 3 keV, $10^{-5}$ $A.cm^{-2}$). Le contrôle de la propreté de la surface est effectué par A.E.S. et par spectroscopie de perte d'énergie caractéristique (P.E.C.) ($E_p$ = 30, 50, 250 eV). Cette dernière

méthode permet d'utiliser, comme critère de propreté d'une surface d'aluminium, l'intensité du plasmon de surface ($\Delta E$ = 10 eV) ($E_p$ = 250 eV) et celle d'une perte observée à 4 eV ($E_p$ = 30, 50 eV). Cette perte, supposée due à une transition entre états de surface, est très sensible à la propreté de la surface de l'échantillon.

Nous avons montré qu'un échantillon d'aluminium nettoyé dans ces conditions et satisfaisant aux tests de propreté indiqués peut être conservé sous ultra-vide ($2.10^{-9}$ Torr) pendant environ une heure sans qu'aucune contamination ne soit détectable en A.E.S.

La principale source de contamination d'une surface propre, généralement invoquée en A.E.S., est le vide résiduel. Nous avons montré, sur des fractures de monocristaux de silicium, effectuées sous ultra-vide ($2.10^{-9}$ Torr), que les impuretés superficielles du proche environnement jouent aussi un rôle important sur la nature de la contamination observée sur la surface de ces fractures.

Dans le second chapitre, nous avons fait le point des connaissances sur les effets du bombardement électronique étudiés en A.E.S. Les principaux effets recensés sont : l'effet thermique, l'effet électrique, l'adsorption stimulée, et la décomposition chimique de certains matériaux isolants. Des études concernant ces effets sont décrites et discutées.

Dans le troisième chapitre, nous présentons une étude sur les effets du bombardement électronique, observés sur un monocristal Si (100). Nous avons mis en évidence une diffusion accélérée des impuretés (C et O) dans la zone de l'impact électronique : diffusion du carbone du centre de la zone bombardée vers la périphérie où il se concentre, diffusion de l'oxygène de l'extérieur de la zone bombardée vers l'intérieur.

Ces phénomènes s'accompagnent d'une modification du rendement d'émission électronique secondaire $\delta$ de l'échantillon. Le seuil de variation observable du contraste M.E.B. correspond à une variation relative de 1 % de $\delta$. Cette faible valeur fait de l'observation M.E.B. un moyen sensible de détection de l'étape initiale des modifications induites par le faisceau d'électrons.

L'étude de la distribution E.N(E) dans son ensemble nous a permis d'établir le rôle des impuretés dans les modifications du rendement d'émission électronique secondaire. Sous l'effet du bombardement, une variation importante de la distribution E.N(E) est observée dans le domaine des électrons de basse énergie ainsi qu'au voisinage du pic élastique. Les modifications observées à basse énergie pourraient être la conséquence de l'interaction des électrons du fond continu avec un niveau localisé (excitation du niveau $O_{2s}$ dans le cas de l'oxygène et excitation d'un électron d'une orbitale $\sigma$ liante d'une liaison C-C vers une orbitale $\sigma^*$ anti-liante dans le cas du carbone).

L'interprétation des phénomènes observés sur le silicium est basée sur les mécanismes de diffusion "sous-seuil" souvent observés dans les semi-conducteurs soumis à un rayonnement ionisant de faible énergie. Ces mécanismes reposent, soit sur l'ionisation multiple des atomes de la cible, conséquence d'un processus Auger, soit sur une variation de la position d'équilibre des impuretés dans le réseau suivant leur état d'excitation (mécanisme de Bourgouin).

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude des effets du bombardement électronique sous ultra-vide ($2.10^{-9}$ Torr) sur une surface Al (111) après exposition à l'oxygène (1000 Langmuirs).

Nous avons mis en évidence dans une étude préliminaire, l'influence du bombardement électronique sur cette surface et le rôle important de l'énergie primaire sur la nature des phénomènes observés :

(i) à 230 eV, on observe une réduction de la zone bombardée. Cette réduction est caractérisée par une modification de l'équilibre des pics $Al_{LVV}$ situés à 54 eV et à 68 eV, caractéristiques respectivement de l'aluminium oxydé et de l'aluminium métal. Après bombardement, la surface présente un contraste sombre en M.E.B.

(ii) à 5 keV, le bombardement de la même zone, entraîne une réoxydation de celle-ci et l'apparition d'un contraste clair en M.E.B.

L'étude systématique des effets du bombardement électronique (5 keV, $2{,}2.10^{-8}$ A, 3 600 s) a mis en évidence une oxydation accélérée et une augmentation de la concentration d'oxygène dans la zone bombardée sur Al (111). Le contrôle des effets du bombardement sur cette surface propre indique une contribution négligeable du vide résiduel ($2.10^{-9}$ Torr) aux phénomènes observés. Cette contribution négligeable est confirmée par une étude des effets du bombardement effectuée dans des conditions différentes de vide ($5.10^{-10}$ Torr - panneaux cryogéniques).

L'étude de l'influence de la densité de courant a mis en évidence le rôle important de la phase oxygène chimisorbée sur la face Al (111). Ce rôle de la phase chimisorbée sur la face Al (111) est confirmé par l'absence d'effets d'irradiation sur un monocristal Al (100) exposé à 1000 L d'oxygène, sur lequel l'oxydation a lieu sans étape préalable de chimisorption.

L'étude de l'influence de la densité de courant a, en outre, permis de mettre en évidence l'existence de deux mécanismes susceptibles d'expliquer les phénomènes observés :

(i) un mécanisme de transfert direct de moment des électrons incidents (5 keV) aux atomes d'oxygène chimisorbés ; ce mécanisme est à l'origine de la transformation de l'oxygène chimisorbé en oxyde, dans la zone bombardée. Compte tenu de l'énergie moyenne d'incorporation de l'oxygène (100 meV), nous avons calculé une section efficace de ce phénomène voisine de $2.10^{-19}$ $cm^2$. Cette valeur explique la rapide augmentation du taux d'oxydation observée dans la zone bombardée.

(ii) un mécanisme de diffusion accélérée des atomes d'oxygène chimisorbés sur l'ensemble de la surface de l'échantillon. Nous pensons que la rétrodiffusion des électrons sur la lentille objectif du microscope et sur les parois de la chambre d'analyse est à l'origine d'un bombardement de la surface de l'échantillon par des électrons de faible énergie. Ces électrons peuvent créer des excitations électroniques qui sont susceptibles de provoquer, par un mécanisme basé sur le principe de Franck-Condon, une diffusion accélérée de l'oxygène adsorbé. Ce mécanisme est d'autant plus probable que le bombardement de la surface Al (111) par des électrons de faible énergie (230 eV) provoque une réduction de celle-ci.

Les mécanismes mis en évidence dans cette étude augmentent la complexité des effets d'irradiation sous bombardement électronique. Leur existence doit néanmoins permettre de mieux comprendre certains effets tels que l'adsorption stimulée, et en particulier, le rôle de la propreté initiale de la surface sur la nature et la cinétique des phénomènes observés.

La microscopie Auger à balayage facilite la mise en évidence des effets du bombardement (observation M.E.B.) et en permet l'étude détaillée. Cette méthode devrait, en particulier, apporter des renseignements précieux pour la compréhension des effets "sous-seuil" observés sur les semiconducteurs. L'étude de ces effets nécessite la mise en oeuvre de faibles énergies primaires (< 20 keV) et un vide suffisamment poussé pour que sa contribution à une modification de la surface soit négligeable.

# ANNEXE 1

# EXPERIMENTATION

## 1 - Description générale d'un microscope Auger à balayage

Différentes solutions technologiques de microscopes Auger à balayage ont été étudiées et sont actuellement développées.

Une première solution consiste à adapter un spectromètre d'électrons, généralement un C.M.A., sur un microscope électronique à balayage dont le système de pompage a été modifié afin d'améliorer le vide dans la chambre d'analyse / 12, 13, 187-191 /. Ce type d'équipement permet une résolution spatiale de l'analyse Auger inférieure au micron. Les canons à électrons utilisés sont des canons à émission thermoionique à pointe de tungstène ou à pointe en hexaborure de lanthane ($LaB_6$).

La seconde solution technologique a été obtenue en améliorant les performances d'un canon à électrons coaxial avec un C.M.A. de grand diamètre / 192 / monté sur un bâti sous ultra-vide.

La troisième technique de microscopie Auger à balayage repose sur l'utilisation d'un canon à pointe à émission de champ dans un bâti sous ultra-vide / 193-199 /. La très forte brillance de ce type de canon permet une très bonne résolution spatiale.

La difficulté essentielle rencontrée dans la première solution est l'amélioration du vide résiduel de la chambre d'analyse. En effet, les microscopes électroniques à balayage fonctionnent égénéralement sous un vide voisin de $10^{-6}$ Torr, alors que la spectroscopie des électrons Auger

nécessite un vide supérieur à $10^{-9}$ Torr. Une modifications fondamentale du système de pompage et de la conception du microscope électronique à balayage était donc nécessaire à la mise en oeuvre d'une micro-analyse Auger dans ce type d'appareillage. L'application des techniques de l'ultra-vide (pompage ionique, sublimation de titane, panneau cryogénique ou pompe à diffusion d'huile piégée par azote liquide) au microscope électronique a permis d'obtenir des vides résiduels de l'ordre de $10^{-10}$ Torr. Sur la figure A.1 est représenté schématiquement un microscope Auger à balayage sous ultra-vide.

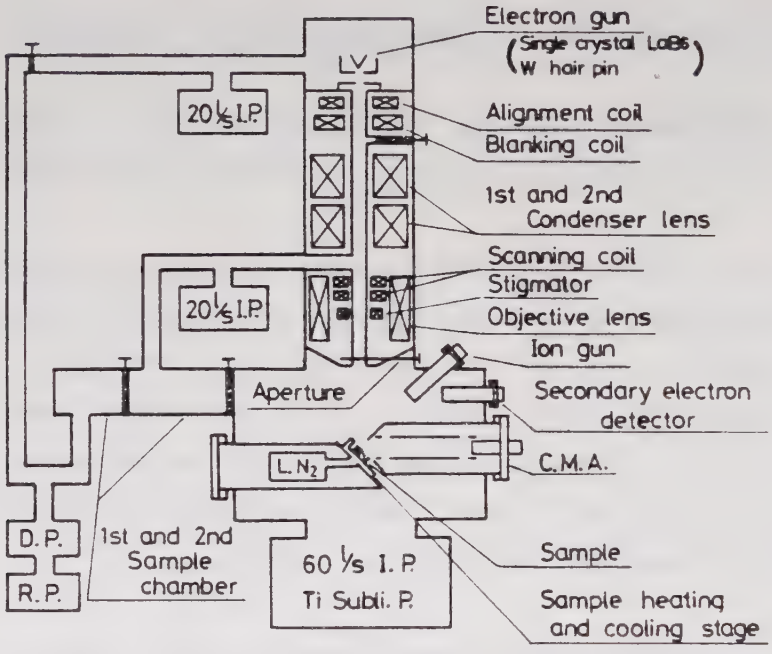



*Fig. A.1 - Représentation schématique d'un microscope Auger à balayage sous ultra-vide.*

Dans ce type d'appareillage, le faisceau d'électrons, dont l'énergie est fixée entre 0 et 20 keV, est focalisé sur la surface de l'échantillon à l'aide d'un système de lentilles magnétiques. Les tailles de faisceau obtenues varient de 500 Å à plusieurs microns. La distribution des électrons réémis par la surface est étudiée à l'aide d'un analyseur à miroir cylindrique. L'image en électrons secondaires de la surface est obtenue grâce à un détecteur approprié (scintillateur + photomultiplicateur). L'image de la répartition d'un élément donné à la surface de l'échantillon est obtenue en modulant la brillance d'un tube cathodique par l'intensité du signal Auger détecté par le spectromètre d'électrons.

L'adjonction possible d'un canon à ions permet le nettoyage de la surface et l'étude du profil en profondeur de la concentration d'un élément donné.

L'échantillon est monté sur une platine permettant le déplacement dans trois directions. Sur certains porte-échantillons, la rotation et l'inclinaison de l'échantillon sont possibles. Ces différents déplacements rendent possible l'étude d'échantillons dont la surface peut atteindre 1 $cm^2$ et facilitent la coïncidence du point d'impact de la sonde électronique avec le point focal de l'analyseur.

Les autres solutions techniques diffèrent essentiellement par les caractéristiques du faisceau d'électrons (canon, optique électronique) et le spectromètre d'électrons utilisé. La résolution spatiale obtenue avec un canon à électrons coaxial avec le C.M.A. est souvent inférieure à celle d'un microscope électronique.

L'utilisation d'un canon à pointe à émission de champ, outre des tailles très petites de faisceau (< 1 000 Å) permet une distance de travail (distance entre la dernière lentille et l'échantillon) importante (∿ 7 cm) alors que dans les solutions précédentes celle-ci n'est que de 2 cm.

Le principe de fonctionnement de la pointe à émission de champ impose cependant au niveau du canon un vide très poussé ($10^{-11}$ Torr). Malgré cela, il demeure que ce canon présente des instabilités d'émission qui nécessitent la mise en oeuvre d'une technique d'acquisition du signal susceptible de corriger ces fluctuations.

## 2 - Les canons à électrons

La résolution spatiale de l'analyse Auger est déterminée principalement par la taille du faisceau primaire et par la rétrodiffusion des électrons.

Dans le cas de sondes fines et peu intenses, le diamètre Ø de la sonde sera lié au courant primaire $I_p$ par la relation :

$$\phi = \frac{2}{\pi \alpha} \left(\frac{I_p}{B}\right)^{1/2}$$

où B désigne la brillance du canon et α l'angle sous lequel les rayons issus du cross-over viennent converger sur l'échantillon après focalisation.

La résolution spatiale en microscopie Auger à balayage sera limitée par l'utilisation de courants primaires plus intenses que ceux utilisés en microscopie électronique à balayage. Ces courants primaires plus intenses sont nécessaires du fait de la faible probabilité d'excitation d'un électron Auger ($10^{-5}$ à $10^{-4}$).

Une meilleure résolution spatiale en microscopie Auger à balayage pourra néanmoins être obtenue en utilisant un canon à brillance élevée. Différentes sources d'électrons ont été étudiées par Christou / 200 /. Sur la figure A.2 sont représentées les variations du courant primaire en fonction de la taille de la sonde ainsi que la résolution spatiale de l'image Auger de l'or correspondante obtenue avec un rapport signal sur bruit égal à 5. L'aberration sphérique du microscope électronique est prise en compte.

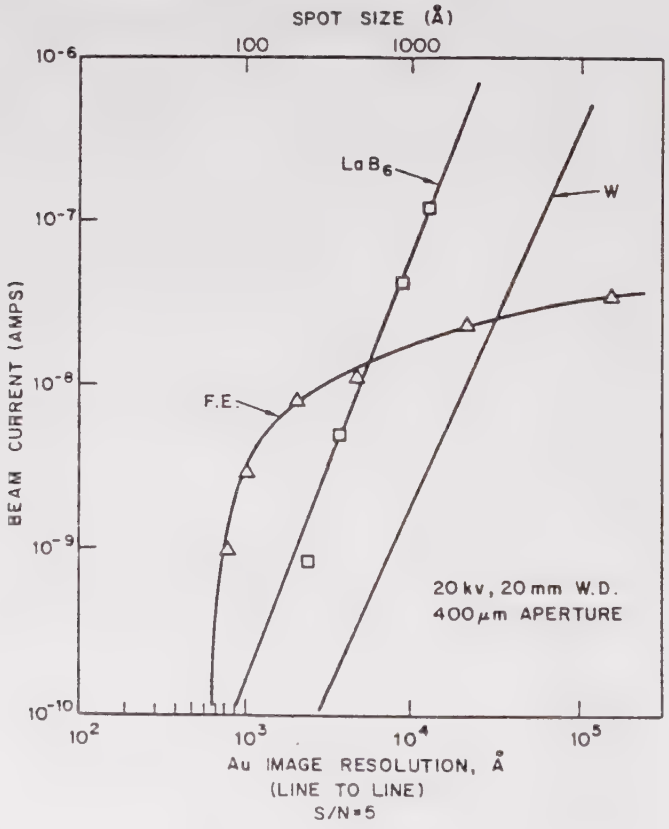



*Fig. A.2 - Variations du courant primaire en fonction de la taille du faisceau (d'après Christou / 200 /).*

## 2.1 - Canon à émission thermo-électronique à filament de tungstène

Dans ce type de canon, la cathode est constituée d'un filament de tungstène de faible diamètre (0,1 mm). Ce filament est en forme de V afin de limiter l'émission à la pointe. Il est chauffé à 2 700 K par effet Joule. Dans ces conditions, il émet une densité de courant $J_o$ égale à 1,75 $A.cm^{-2}$. La densité de courant $J_o$ obéit à la loi de Richardson :

$$J_o = A\,T^2 \exp - \frac{(\varphi - \Delta\varphi)}{KT} \qquad \text{avec } A = 120\ A.cm^{-2}.deg^{-2}$$

$\varphi$ représente le travail de sortie du filament ($\sim$ 4,5 eV pour le tungstène), et $\Delta\varphi$ sa réduction par le champ électrique E appliqué à l'extrémité de la cathode.

La brillance de la sonde est liée à la densité de courant d'émission par la relation :

$$B = \frac{J_o\ e\ V}{\pi\ kT}$$

e désigné la charge de l'électron ($1,6.10^{-19}$ C), V la tention d'accélération, k la constante de Boltzmann ($1,38.10^{-23}$ $JK^{-1}$) et T la température du filament.

A 2650 K on a J = 1 $A.cm^{-2}$ si V est égal à 10 kV on aura :

$$B \simeq 1,3.10^{4}\ A.cm^{-2}.sr^{-1}$$

Outre sa faible brillance, le filament de tungstène est la cause d'astigmatisme du fait de sa non symétrie axiale. L'astigmatisme affecte la taille de la sonde et donc la résolution spatiale.

## 2.2 - Canon à cathode en hexaborure de lanthane ($LaB_6$)

Ce canon est aussi un canon à émission thermo-électronique. Contrairement au tungstène dont le travail de sortie est relativement élevé (4,5 eV), l'hexaborure de lanthane a un travail de sortie plus faible

(2,7 eV) permettant ainsi des densités de courant d'émission plus importantes à plus basses températures (1 900 K). La brillance de la sonde étant inversement proportionnelle à sa température, la pointe en hexaborure de lanthane sera plus intéressante en microscopie Auger à balayage.

Comme dans le cas de l'émission thermo-électronique, la densité de courant d'émission obéit à la loi de Richardson. On peut obtenir à 1 900 K une densité $J_o$ de 43 $A.cm^{-2}$, soit une brillance de la sonde électronique voisine de $10^6$ $A.cm^{-2}.sr^{-1}$ pour une tension d'accélération de 10 kV.

Les pointes en hexaborure de lanthane ont la forme de bâtonnets cylindriques de 2 mm de long et de 1 $mm^2$ de section. L'extrémité est taillée en pointe de sorte que le rayon de l'extrémité varie entre 1 et 5 µm) (Fig. A.3). Cette forme confère à la pointe une symétrie axiale qui réduit considérablement l'astigmatisme améliorant ainsi la résolution spatiale.

Afin d'éviter la contamination de la cathode, et par conséquent, de pouvoir obtenir une bonne stabilité du courant primaire ($\Delta I_p / I_p < 1$ %) le vide au niveau du canon à pointe $LaB_6$ doit être meilleur ($10^{-7}$ Torr) que pour un canon à émission thermo-électronique à cathode de tungstène.

Le domaine des tensions d'accélérations accessibles avec ce type de canon est étendu : 100 V - 30 kV. La résolution spatiale variant de 5 000 Å à 100 V à 500 Å à haute tension. Le courant primaire peut être réglé entre $10^{-12}$ A et $10^{-4}$ A.

Des études ont été faites sur des cathodes constituées par un monocristal de $LaB_6$ / 201-206 /. Ce type de cathode semble réaliser le meilleur compromis brillance/stabilité pour des longues durées d'utilisation (> 100 heures pour $p \leq 10^{-7}$ Torr).

2.3 - Canon à émission de champ

On utilise pour cathode un fil de tungstène monocristallin poli électrochimiquement. Le rayon de l'extrémité de la pointe est voisin de 1 000 Å. Cette pointe est généralement chauffée à l'aide d'un second filament.

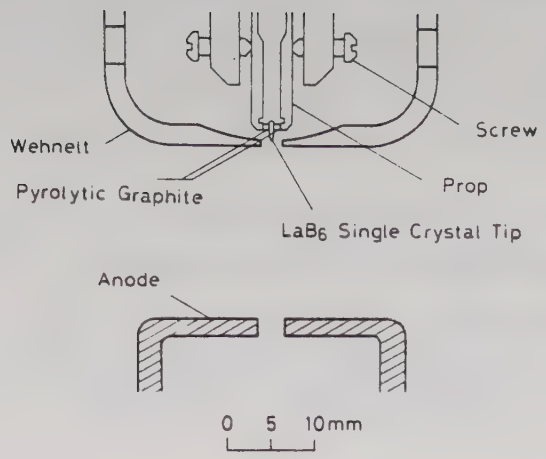



*Fig. A.3 - Coupe transversale d'un montage utilisant une cathode à hexaborure de lanthane.*

Lorsqu'on porte cette pointe à un potentiel négatif V de quelques kV par rapport à l'anode, l'extrémité est soumise à un champ électrique $E = V/r$, r désignant le rayon de courbure de l'extrémité.

La valeur de E est de l'ordre de quelques $10^7$ $V.cm^{-1}$. La densité du courant émis obéit à la loi de Fowler-Nordheim :

$$J_o = A\, E^2 \exp\,(-\, B\, \varphi^{3/2}/E)$$

où A et B sont deux constantes et $\varphi$ la fonction travail du tungstène (4,5 eV).

La brillance de ces canons est très importante (> $10^7$ $A.cm^2.sr$). L'utilisation d'une pointe à émission de champ présente toutefois un inconvénient car la densité du courant d'émission n'est stable que pour des pressions de $10^{-10}$ Torr. L'émission dépend en effet essentiellement de la fonction travail $\varphi$ et de la forme de la pointe qui sont respectivement modifiées par contamination de la surface et érosion de la cathode par les molécules du vide résiduel ionisées par le bombardement électronique.

Christou a montré / 200 / que l'utilisation de ce canon permet une résolution de l'image Auger de 1 000 Å si le courant primaire est de l'ordre de $10^{-9}$ A, la résolution spatiale étant alors limitée par la rétro-diffusion des électrons.

L'utilisation d'une pointe à émission de champ a donc longtemps été limitée aux courants primaires de faible valeur ($10^{-10}$ A) nécessaires à une bonne résolution spatiale (Fig. A.2). La mauvaise stabilité du courant primaire obtenu dans ces conditions a longtemps freiné l'emploi des pointes à émission de champ en microscopie Auger à balayage.

Aujourd'hui certains équipements de microscopie Auger à balayage fonctionnent avec ce type de canon. Quelques pointes à émission de champ permettent d'obtenir des courants primaires de quelques nanoampères avec une stabilité suffisante pendant plusieurs heures ($\sim$ 10 heures) / 207-208 /.

La résolution spatiale optimale accessible avec ce type de canon est de l'ordre de 100 Å pour une tension d'accélération de 10 kV. Il est impossible d'utiliser ce canon pour des tensions d'accélération inférieures à 1 kV. L'intensité du courant primaire délivré est inférieure à $5.10^{-8}$ A.

Le canon à pointe $LaB_6$, du fait de sa brillance élevée, de la réduction importante de l'astigmatisme et de la stabilité du courant pour des intensités élevées sera généralement utilisé en microscopie Auger à balayage.

L'utilisation du canon à pointe à émission de champ commence à se répandre. Toutefois les conditions de vide nécessaires à son bon fonctionnement ainsi que la mauvaise stabilité du courant obtenu en limitent encore le développement.

3 - Les spectromètres d'électrons

Les transitions Auger ont une énergie comprise entre quelques eV et 2 000 eV et une largeur de quelques eV. Leur analyse en énergie nécessite donc la mise en oeuvre d'analyseur à résolution moyenne. La mise en

oeuvre d'analyseurs à haute résolution n'est nécessaire que dans le cadre de l'étude précise des raies Auger (position en énergie, étude des structures fines). De même, l'étude de la distribution angulaire de l'émission Auger nécessitera-t-elle l'utilisation d'un spectromètre ayant un angle d'acceptance de faible valeur.

Le choix de l'analyseur est donc fonction des besoins analytiques.

L'analyseur à champ retardateur, bien qu'il ait été à l'origine des premiers développements de la spectroscopie des électrons Auger est aujourd'hui remplacé par des analyseurs de type dispersifs parmi lesquels les plus utilisés sont :

- le spectromètre à miroir cylindrique (C.M.A. : Cylindrical Mirror Analyser).
- le spectromètre à hémisphères concentriques de 180°.
- le spectromètre cylindrique à 127°.

Les performances d'un spectromètre d'électrons sont définies par un certain nombre de paramètres / 209-210 /. Parmi ces paramètres les plus importants sont :

1°- La résolution en énergie

La résolution en énergie R est définie par :

$$R = \frac{E}{\Delta E}$$

E désigne l'énergie des électrons analysés et $\Delta E$ la bande passante des électrons dans l'analyseur à cette énergie.

2°- La résolution angulaire

Cette caractéristique est importante lorsqu'on s'intéresse à la distribution angulaire des électrons émis. Elle est définie par l'angle $\alpha$ sous lequel la surface bombardée sur l'échantillon voit l'entrée de l'analyseur suivant la direction $\theta_o$ choisie.

3°- L'acceptance

C'est le rapport A du nombre d'électrons $N_e$ entrant dans l'analyseur sur celui $N_c$ émis par l'échantillon :

$$A = \frac{N_e}{N_c}$$

4°- La transmission

C'est le rapport T du nombre d'électrons $N_s$ en sortie d'analyseur sur celui $N_e$ en entrée :

$$T = \frac{N_s}{N_e}$$

5°- La luminosité

La luminosité L est le produit de l'acceptance A par la transmission T :

$$L = A.T$$

C'est donc le rapport du nombre $N_s$ des électrons en sortie d'analyseur sur le nombre $N_c$ des électrons émis :

$$L = \frac{N_s}{N_c}$$

La luminosité est une caractéristique essentielle du spectromètre car elle gouverne le rendement en intensité de celui-ci.

6°- La sensibilité

C'est l'intensité minimale émise par l'échantillon pouvant être détectée en sortie d'analyseur. Ce paramètre dépend directement de la luminosité du spectromètre.

Les principaux spectromètres utilisés en microscopie Auger à balayage sont l'analyseur à miroir cylindrique et l'analyseur à hémisphères concentriques de 180°. Nous ne décrirons ici que ces deux spectromètres.

## 3.1 - L'analyseur à miroir cylindrique

Parmi les analyseurs électrostatiques utilisés en spectroscopie des électrons Auger, l'analyseur à miroir cylindrique / 209-214 / est particulièrement bien adapté aux besoins de la microscopie Auger à balayage où des temps d'analyse très courts sont nécessaires.

Il a été utilisé pour la première fois en spectroscopie Auger par Palmberg, Bohn et Tracy en 1969 / 11 /.

Nous avons représenté sur la figure A.4 le schéma d'un analyseur à miroir cylindrique et un système possible d'acquisition du signal associé à cet analyseur.

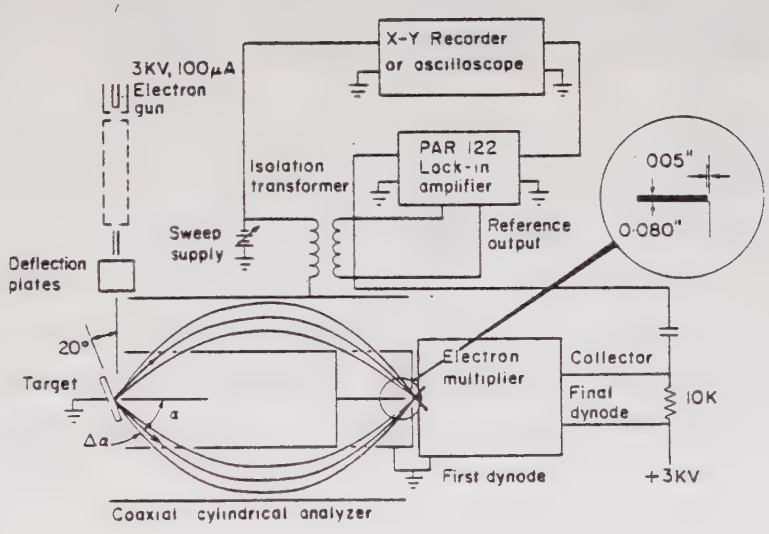



*Fig. A.4 - Schéma de l'installation d'un analyseur à miroir cylindrique.*

L'analyseur est constitué de deux cylindres coaxiaux. Le cylindre interne est relié à la masse. A ses extrémités sont aménagées deux ouvertures cylindriques constituant les fentes d'entrée et de sortie de l'analyseur. Le cylindre externe est porté à un potentiel négatif $V_a$.

La source des électrons analysés, donc la surface étudiée, doit être située sur l'axe de l'analyseur à une distance de la fente d'entrée

telle que l'angle d'entrée $\theta_o$ des électrons qui prénètrent dans l'analyseur soit égal à 42° 18' 5". L'angle d'ouverture de l'entrée de celui-ci est 2 $\alpha$, généralement voisin de 6°.

La valeur particulière 42° 18' 5" de l'angle d'entrée $\theta_o$ est due au fait que la loi de variation de la distance focale L de l'analyseur en fonction de $\theta$ voit ses dérivées première et seconde s'annuler pour $\theta = \theta_o$. Dans ces conditions, les électrons émis d'un point de la surface qui voit la fente d'entrée sous l'angle $\theta = \theta_o + \Delta\theta$ seront focalisés à la distance $L(\theta_o + \Delta\theta)$ telle que :

$$L(\theta_o + \Delta\theta) = L(\theta_o) + \Delta\theta \left(\frac{\partial L}{\partial \theta}\right)_{\theta_o} + \frac{\Delta\theta^2}{2!}\left(\frac{\partial^2 L}{\partial \theta 2}\right)_{\theta_o} + \frac{\Delta\theta^3}{3!}\left(\frac{\partial^3 L}{\partial \theta 3}\right)_{\theta_o} + \ldots.$$

Sachant que $\left(\frac{\partial L}{\partial \theta}\right)_{\theta_o} = 0$ et $\left(\frac{\partial^2 L}{\partial \theta 2}\right)_{\theta_o} = 0$ il vient :

$$L(\theta_o + \Delta\theta) = L(\theta_o) + \frac{\Delta\theta^3}{3!}\left(\frac{\partial^3 L}{\partial \theta 3}\right)_{\theta_o} + \ldots.$$

Ainsi les électrons, dont la direction s'écarte d'un angle $\Delta\theta$ de la direction optimale d'entrée dans le spectromètre, seront focalisés à une distance du point focal de sortie proportionnelle à $\Delta\theta^3$. La tolérance d'un écart angulaire $\Delta\theta$ est plus grande pour le C.M.A. que pour les analyseurs où seule la focalisation du deuxième ordre est possible.

Dans ces conditions de focalisation au troisième ordre, la constante C caractéristique du C.M.A., qui relie l'énergie E des électrons analysés au potentiel $V_a$ appliqué au cylindre extérieur est / 209 / :

$$E = e.\ V_a \cdot \frac{1{,}3098}{\text{Log } b/a}$$

où a et b désignent les rayons respectifs des cylindres intérieur et extérieur.

L'angle d'acceptance est très important. Il correspond à l'angle compris entre les deux cônes de demi-angle au sommet $(\theta_o - \alpha)$ et $(\theta_o + \alpha)$ et donne à l'analyseur à miroir cylindrique une grande luminosité. L'acceptance est voisine de 0,035.

La résolution R est donnée par la relation :

$$R = 0{,}15\ \alpha^{-3}$$

Généralement R est de l'ordre de 330.

Le courant en sortie de l'analyseur est alors :

$$I(E) = k.\Delta E.N(E)$$

k étant une constante dépendant de la géométrie utilisée, N(E) est le nombre total d'électrons d'énergie E émis par la surface. $\Delta E$ étant proportionnel à E, la distribution enregistrée sera la distribution E.N(E).

La détection peut être facilitée par l'utilisation d'un multiplicateur d'électrons. L'emploi du système C.M.A./multiplicateur d'électrons nécessite des précautions dans le domaine des basses énergies car la fenêtre d'énergie $_{\Delta}E$ de l'analyseur tend vers 0 et le gain du multiplicateur d'électrons diminue considérablement / 215 /. L'utilisation d'une post-accélération permet d'augmenter l'énergie des électrons sortant de l'analyseur et diminue ainsi la perte de gain du multiplicateur d'électrons aux faibles énergies.

L'analyseur à miroir cylindrique, du fait de sa bonne résolution (R = 330) et de sa très grande luminosité est actuellement le plus utilisé en spectroscopie des électrons Auger et plus particulièrement, en microscopie Auger à balayage.

Son utilisation présente cependant quelques inconvénients : la constante C varie très rapidement avec la position de l'échantillon entraînant ainsi des distorsions importantes de la distribution des électrons émis. La précision du positionnement de l'échantillon est inférieur à 0,1 mm. Il est donc indispensable que la platine porte-échantillon permette le réglage fin de la position de l'échantillon par rapport à l'analyseur.

De plus, l'importance de l'angle d'ouverture rend difficile l'analyse angulaire.

Compte tenu de la faible distance échantillon/fente d'entrée (∿ 8 mm), il est très délicat d'adapter une optique électronique d'entrée, permettant l'analyse des électrons à énergie de passage constante dans l'analyseur, donc une résolution constante.

3.2 - Le spectromètre à hémisphères concentriques de 180°

Certains équipements de microscopie Auger à balayage utilisent un spectromètre à hémisphères concentriques / 193, 216, 217 /. On applique une tension $V_a$, entre la sphère extérieure de rayon b et la sphère intérieure de rayon a (Fig. A.5). L'énergie E des électrons analysés est liée au potentiel $V_a$ par la relation caractéristique :

$$E = \frac{1}{\frac{b}{a} - \frac{a}{b}} e \cdot V_a$$

La focalisation est du deuxième ordre en $\alpha$ ; $\alpha$ étant l'angle d'incidence par rapport à la normale au dièdre d'entrée (Fig. A.5).

La résolution R ($R = \frac{E}{\Delta E}$) est donnée par :

$$R = \alpha^{-2}$$

R est de l'ordre de 200.

Sa transmission est légèrement supérieure à celle de l'analyseur à miroir cylindrique, mais sa luminosité plus faible du fait de sa mauvaise acceptance.

Le positionnement de l'échantillon par rapport à l'analyseur est beaucoup moins critique que dans le cas du miroir cylindrique, la précision du positionnement étant de $\pm$ 2 mm / 209 /. Outre sa bonne résolution angulaire, il présente l'avantage de permettre l'adaptation d'une lentille d'entrée permettant ainsi l'analyse à énergie constante ou à énergie variable / 193, 216, 217 /.

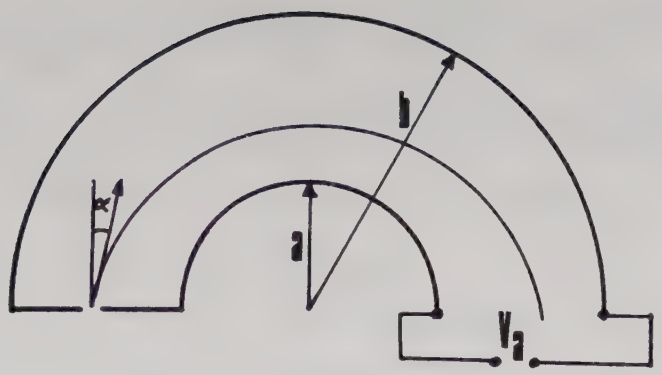



*Fig. A.5 - Schéma de l'analyseur à hémisphères concentriques.*

3.2.1 - Mode N(E)

L'analyseur travaille à énergie constante. On fait varier les potentiels des lentilles d'entrée de façon à balayer le domaine des énergies à étudier. La différence de potentiel appliquée entre les deux hémisphères de l'analyseur est constante (Fig. A.6). Dans ce cas, la fenêtre d'énergie E de l'analyseur est constante. Pour l'analyseur représenté sur la figure A.6, la largeur de la fenêtre est de 2 eV si l'énergie de passage des électrons est de 20 eV. Cette largeur reste constante lorsque l'énergie des électrons à l'entrée du système de lentilles varie de 20 à 800 eV (Fig. A.7).

3.2.2 - Mode E.N(E)

Les potentiels des lentilles d'entrée sont choisi de façon à réduire l'énergie d'un facteur constant. On fait varier la différence de potentiel appliquée entre les hémisphères de l'analyseur de façon à balayer le domaine des énergies à étudier. Dans ce cas, le pouvoir de résolution $\frac{\Delta E}{E}$ de l'analyseur est constant.

Les variations de la fenêtre d'énergie $\Delta E$ dans les deux modes sont représentées sur la figure A.7.

Pour des énergies inférieures à 300 eV et un facteur de retardement de 15, on obtiendra un signal Auger plus important en travaillant à énergie de passage constante. En outre, si l'énergie des électrons est infé-

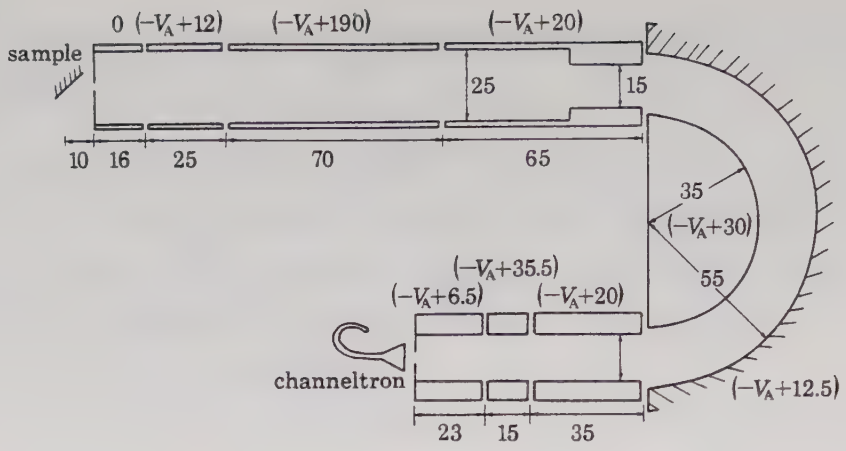



*Fig. A.6 - Représentation schématique de l'analyseur à hémisphères concentriques et de l'optique d'entrée associée, utilisés par Browning / 193 /.*

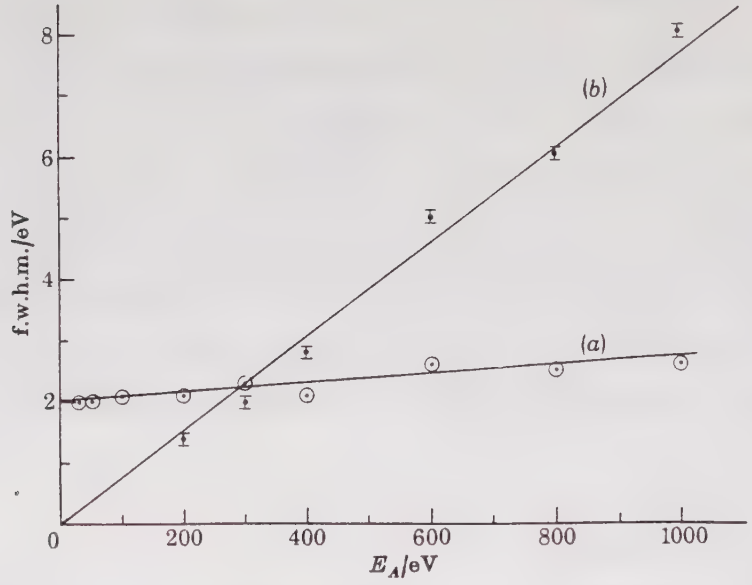



*Fig. A.7 - Largeur de la fenêtre d'énergie de l'analyseur à hémisphères concentriques (d'après / 193 /).*

*a - Energie de passage constante (20 eV).*

*b - Facteur de retardement constant = 15 , $\frac{\Delta E}{E} = C^{ste} = 7,5.10^{-3}$.*

rieure à 200 eV, pour un facteur de retardement de 15, la transmission de l'analyseur devient trop faible. Il est alors préférable de travailler à énergie de passage constante.

Pour les énergies supérieures à 300 eV, le choix de la méthode sera fonction de la résolution en énergie désirée.

## 4 - Les facteurs de bruit en spectroscopie d'électrons

La faible valeur du rapport du courant Auger au courant primaire ($10^{-4}$ à $10^{-5}$) impose au courant Auger des valeurs très faibles ($10^{-11}$ à $10^{-13}$ A).

Sachant que la taille du faisceau primaire est limitée par l'intensité du courant primaire, l'utilisation d'un courant trop important limitera la résolution spatiale. Un compromis résolution/courant primaire doit néanmoins être réalisé car l'utilisation d'une intensité de courant primaire trop faible rend difficile la séparation du signal Auger et du bruit qui accompagne le fond continu. En microscopie Auger à balayage, les causes de bruit sont nombreuses. Ainsi, l'émission secondaire de l'échantillon, la multiplication des électrons sur les dynodes du multiplicateur d'électrons, l'électronique associée à la détection du signal sont le siège de phénomènes aléatoires, sources de bruit.

### 4.1 - Le bruit de scintillation ou "Flicker noise"

La densité spectrale de puissance d'un bruit de scintillation varie avec l'inverse de la fréquence. Ce bruit a été étudié dans les semiconducteurs, les diodes et les transistors par Mc Whorter / 218 / et Van der Ziel / 219 /. Ces études ont montré que ce bruit est proportionnel à la densité des états de surface au niveau de Fermi et que cette densité des états de surface est le seul paramètre dont il dépende.

Différentes sources de bruit de scintillation sont possibles en microscopie Auger à balayage, la plus importante étant l'électronique associée à la détection du signal. Certains modes de détection seront plus sensibles à ce bruit. Les modes de détection synchrone, utilisant des fréquences élevées, réduiront considérablement cette source de bruit.

### 4.2 - Le bruit thermique

L'agitation thermique des électrons dans une résistance R crée aux bornes de celle-ci une tension fluctuante dont la valeur quadratique vérifie l'égalité :

$$e^2 = 4 . k . T . R . B$$

B est la largeur de la bande passante
T est la température absolue (K)
k est la constante de Boltzmann
R est la résistance (Ohm)

Ce bruit peut apparaître dans la résistance de charge du multiplicateur d'électrons. Pour une résistance de $10^6$ Ω, une température de 300 K et une bande passante de 0,1 Hz, le niveau de bruit aux bornes de la résistance est de l'ordre de $4.10^{-8}$ V. Un tel bruit n'est pas détecté par les amplificateurs généralement utilisés en spectroscopie d'électrons (entrée ≃ 300 µV).

A.3 - Le "shot-noise"

Le "shot noise" est dû essentiellement à l'arrivée discrète et aléatoire des électrons sur le collecteur, la cause essentielle de ce phénomène étant due à l'émission du canon thermo-électronique et à l'émission électronique secondaire de l'échantillon. Ce bruit peut être représenté par une loi de Poisson.

La probabilité $P_n$ d'avoir n impulsions dans un intervalle de temps t est donnée par la relation :

$$p_n = \frac{(K.t)^n}{n\,!} \; e^{-Kt}$$

La variance est $\sqrt{n}$ et le rapport S/B est égal à $\frac{n}{\sqrt{n}} = \sqrt{n}$.

On montre que tout se passe comme si était superposée au courant continu $I_o$ une composante aléatoire de courant de bruit dont la valeur quadratique moyenne $I_B^2$ dans une bande de fréquence est :

$$I_B^2 = 2\,e\,I_o\,B \quad \text{d'où} \quad \frac{\text{signal}}{\text{bruit}} = \frac{I_a}{\sqrt{2eI_oB}} = \frac{k.I_o}{\sqrt{2eI_oB}} = k\sqrt{I_o} \cdot \frac{1}{\sqrt{e.B}}$$

avec $k \sim 10^{-5}$.

Ce bruit est un bruit blanc, c'est-à-dire que sa densité spectrale de puissance ne dépend pas de la place de la bande de fréquence B sur l'étendue possible du spectre.

Ce bruit est la limite inévitable du bruit en spectroscopie d'électrons car la largeur de la bande de fréquence B utilisée est directement liée à la constante de temps de l'amplificateur utilisé et donc à la vitesse de balayage des énergies sur l'analyseur.

La constante de temps de l'amplificateur est liée à la valeur du temps nécessaire à la tension de sortie de l'amplificateur pour passer de 10 à 90 % de sa valeur totale. Il est montré empiriquement que la constante de temps $\tau$ est inversement proportionnelle à la largeur de la bande B passante de l'amplificateur / 220 /. $\tau$ et B vérifient la relation :

$$\tau = \frac{0,125}{B}$$

Le bruit étant proportionnel à $\sqrt{B}$, on peut en abaisser le niveau en diminuant B, c'est-à-dire en augmentant la constante de temps de l'amplificateur. Dans ce cas, il faut tenir compte de la largeur des pics Auger (3-20 eV) et ajuster la vitesse de balayage des énergies sur l'analyseur en fonction de la constante de temps choisie. En effet, lorsque le système de détection a une constante de temps, la forme de la fonction de transmission de l'analyseur est modifiée, l'amplificateur n'enregistrant pas instantanément les modifications du signal. Ainsi, si $V_e$ désigne la fonction de transmission de l'analyseur, le signal de sortie correspondant V, d'un amplificateur de constante de temps T, est solution de l'équation différentielle / 221 / :

$$\frac{dV}{dt} = \frac{V_i}{t} - \frac{V}{T}$$

Dans le cas d'une fonction triangulaire (analyse d'une raie monoénergétique par un analyseur sans aberration, à fentes d'entrée et de sortie égales) les solutions de cette équation sont :

$$V = V_o \left(\frac{t}{t_o} - \frac{T}{t_o}\right) (1 - e^{-t/T}) \qquad \text{si} \quad 0 \leq t \leq t_o$$

$$V = V_o \frac{T}{t_o} (1 - 2\, e^{t_o/T})\, e^{-t/T} - \frac{t}{t_o} + 2 + \frac{T}{t_o} \qquad \text{si} \quad t_o \leq t \leq 2\, t_o$$

$$V = V_o \frac{T}{t_o} (1 - 2\, e^{t_o/T} + e^{2t_o/T})\, e^{-t/T} \qquad \text{si} \quad t \geq 2\, t_o$$

La figure A.8 montre la forme du signal de sortie V de l'amplificateur correspondant à la fonction $V_e$ de l'analyseur.

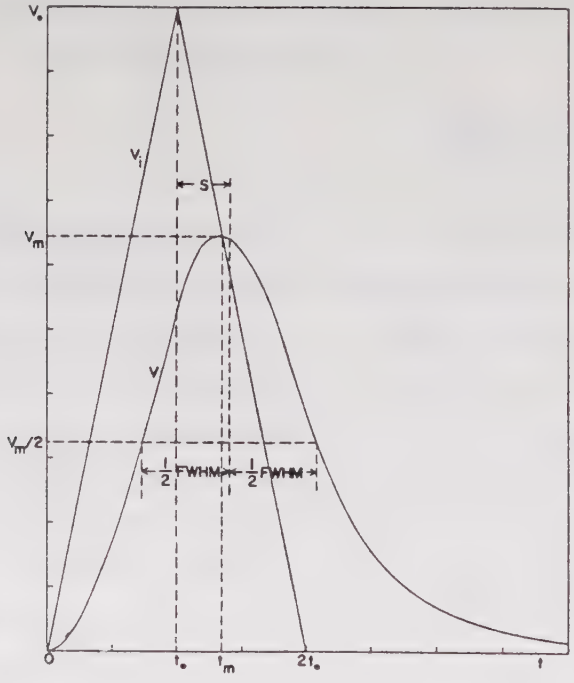



*Fig. A.8 - Mofiaciation de la fonction de transmission $V_e$ de l'analyseur par un amplificateur de constante de temps T.*

*$V_i$ : signal d'entrée dans l'analyseur.*

*V : signal en sortie d'amplificateur pour $T = 1/2\ T_o$.*

*(d'après K.D. Sevier / 221 /).*

Le maximum du signal transmis ($t_m$, $V_m$) vérifie les égalités :

$$t_m = t_o + T \ln (2 - e^{-t_o/T})$$

$$\frac{V_m}{V_o} = 1 - \frac{T}{t_o} \ln (2 - e^{-t_o/T})$$

La forme du signal obtenu après amplification sera la plus proche de celle du signal fourni par l'analyseur pour des constantes de temps très courtes ou des vitesses de balayage lentes. On obtiendra en général de bons résultats en utilisant une constante de temps, dont la valeur soit inférieure au cinquième du temps nécessaire au balayage d'un domaine d'énergie d'amplitude égale à la largeur à mi-hauteur du pic (Fig. A.9).

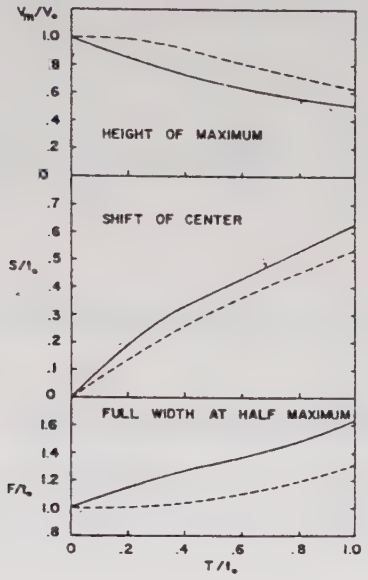



*Fig. A.9 - Effets de la vitesse de balayage et de la constante de temps sur la hauteur du maximum, le déplacement du centre et la largeur à mi-hauteur d'un signal triangulaire (d'après K.D. Sevier / 221 /).*

L'amélioration du rapport S/B dans le cas du "shot noise" peut donc être obtenue de différentes façons :

a - Par augmentation de l'intensité primaire $I_o$ : En effet, le rapport $\frac{S}{B}$ est proportionnel à $\sqrt{I_o}$. Cette méthode présente l'inconvénient de limiter la résolution spatiale et d'utiliser des doses susceptibles de modifier l'échantillon.

b - Par augmentation de la constante de temps de l'amplificateur et diminution de la vitesse de balayage : Cette méthode conserve la résolution spatiale de l'analyse mais nécessite des temps d'acquisition importants.

## 5 - Les méthodes de détection du signal

L'évolution et le choix des méthodes de détection du signal, utilisées en spectroscopie des électrons Auger et en microscopie Auger à balayage, ont été déterminés par la recherche de caractéristiques indispensables à l'efficacité et à la fiabilité de la méthode. En particulier, le besoin d'une analyse à haute résolution spatiale, de faible durée et reproductible, donc non destructive, a-t-il entraîné l'utilisation de courants primaires de faible intensité ($< 10^{-7}$ A) et dès lors, a mis en évidence la nécessité d'une méthode d'acquisition du signal offrant le meilleur rapport $\frac{S}{B}$ . Parmi ces méthodes, les plus employées sont : le comptage d'électrons et les méthodes de modulation/détection synchrone par amplificateur Lock-in.

### 5.1 - Méthodes de modulation - Détection synchrone

#### 5.1.1 - Méthode de dérivation électronique

Utilisée par Harris / 8, 9 / en 1968, la méthode de dérivation électronique a longtemps été la seule utilisée en spectroscopie des électrons Auger. Cette méthode de suppression du fond continu améliorait la détection des raies Auger par rapport aux méthodes précédemment employées du fait de la bande passant étroite de l'amplification Lock-in. Le principe de la méthode développée par Harris est le suivant :

Si on superpose à la tension V appliquée au cylindre extérieur du C.M.A., une faible tension modulée $\Delta V = V_m \sin \omega t$, $V_m$ et $\omega$ désignant respectivement l'amplitude et la pulsation de la modulation, le nombre d'électrons $N(E + \Delta E)$ peut s'écrire en utilisant un développement en série de Taylor ($N(E + \Delta E)$ correspond au nombre d'électrons détectés lorsqu'une tension $V + \Delta V$ est appliquée au cylindre extérieur du C.M.A.) :

$$N(E + \Delta E) = N(E) + \frac{dN(E)}{dE} E_m \sin \omega t + \frac{1}{2!} \frac{d^2N(E)}{dE^2} E_m^2 \sin^2 \omega t$$

$$+ \frac{1}{3!} \frac{d^3N(E)}{dE^3} E_m^3 \sin^2 \omega t + \ldots$$

avec $E_m = CV_m$ , C étant la constante du C.M.A.

En utilisant les propriétés des fonctions puissances de la fonction sinus, on peut décomposer le signal en deux harmoniques $\omega$ et $2\omega$ dont les coefficients respectifs sont :

- 1ère harmonique :

$$E_m \frac{dN(E)}{dE} + \frac{E_m^3}{8} \frac{d^3N(E)}{dE^3} + \frac{E_m^5}{192} \frac{d^5N(E)}{dE^5} + \ldots$$

- 2ème harmonique :

$$\frac{E_m^2}{4} \frac{d^2N(E)}{dE^2} + \frac{E_m^4}{48} \frac{d^4N(E)}{dE^4} + \frac{E_m^6}{1536} \frac{d^6N(E)}{dE^6} + \ldots$$

L'utilisation d'une petite amplitude de modulation $V_m$ rend négligeable la contribution du second terme et des suivants au coefficient de la première harmonique. Ainsi, l'utilisation d'un amplificateur à sensibilité de phase ayant pour référence $\omega$ permettra la détection de la dérivée première $\frac{dN(E)}{dE}$ de la distribution N(E) des électrons émis.

Compte tenu de la fenêtre d'énergie, le courant reçu par le C.M.A. est de la forme :

$$I(E) = k.E.N(E)$$

k est une constante qui dépend de l'analyseur.

La détection synchrone en $\omega$ fournit un signal proportionnel à :

$$E.\frac{dN(E)}{dE}$$

L'avantage de cette méthode est de faciliter la détection des petites structures superposées à la distribution N(E). Toutefois, son application rigoureuse nécessite l'emploi d'une modulation de faible amplitude $V_m$ pour que le coefficient de la première harmonique soit assimilable à la dérivée $\frac{dN(E)}{dE}$ de la distribution des électrons secondaires.

L'emploi d'amplitudes de modulation trop importantes déforme la distribution $\frac{dN(E)}{dE}$. En faisant l'hypothèse d'un pic Auger gaussien, Taylor

/ 222 / a montré que l'écart à la proportionnalité entre le coefficient de la première harmonique et la dérivée première de la distribution énergétique des électrons atteint 9 % dès que le rapport $\frac{2E_m}{FWHM}$ dépasse 0,5.

Une méthode comparable à celle-ci consiste à moduler le potentiel appliqué au cylindre extérieur de C.M.A. par une tension carrée. Lorsque l'amplitude de cette modulation est suffisamment faible on obtient le spectre $\frac{E.dN(E)}{dE}$. Les résultats obtenus sont très voisins de ceux obtenus par la méthode précédente. La hauteur pic à pic des raies Auger est cependant plus grande dans le cas d'une modulation carrée. Le rapport des intensités pic à pic obtenues par les deux méthodes étant voisin de $\frac{\pi}{2}$.

Il est important de remarquer qu'avec ces méthodes, il est impossible d'étudier la distribution E.N(E) et que malgré les faibles amplitudes de modulation généralement utilisées ($2 E_m \leq 4$ eV), il se produit un élargissement des raies, c'est-à-dire une perte de résolution de l'analyseur.

Enfin, l'emploi de la dérivation électronique ne permet qu'une analyse semi-quantitative, l'analyse quantitative ne pouvant être effectuée en toute rigueur qu'à l'aide de la distribution N(E) où la mesure de la surface d'un pic Auger permet de calculer la concentration de l'élément correspondant.

5.1.2 - Méthode de différentiation - Intégration

Pour obtenir directement les pics Auger dans le mode N(E) avec soustraction automatique du fond continu, Grant et coll. / 223-227 / et Houston / 228-229 / ont mis au point une méthode basée sur une différentiation d'ordre n suivie d'une intégration du même ordre. Cette méthode (D.B.S. : Dynamic Background Substraction) permet d'obtenir le pic Auger dans le mode N(E) avec suppression du fond continu (Figs. A.10 et A.11).

Cette méthode permet d'obtenir la forme des raies Auger dans le mode N(E) en améliorant le rapport signal sur bruit par rapport au mode $\frac{dN(E)}{dE}$. Elle nécessite la mise en oeuvre d'un calculateur. Les temps nécessaires à l'acquisition du signal sont souvent très longs, interdisant

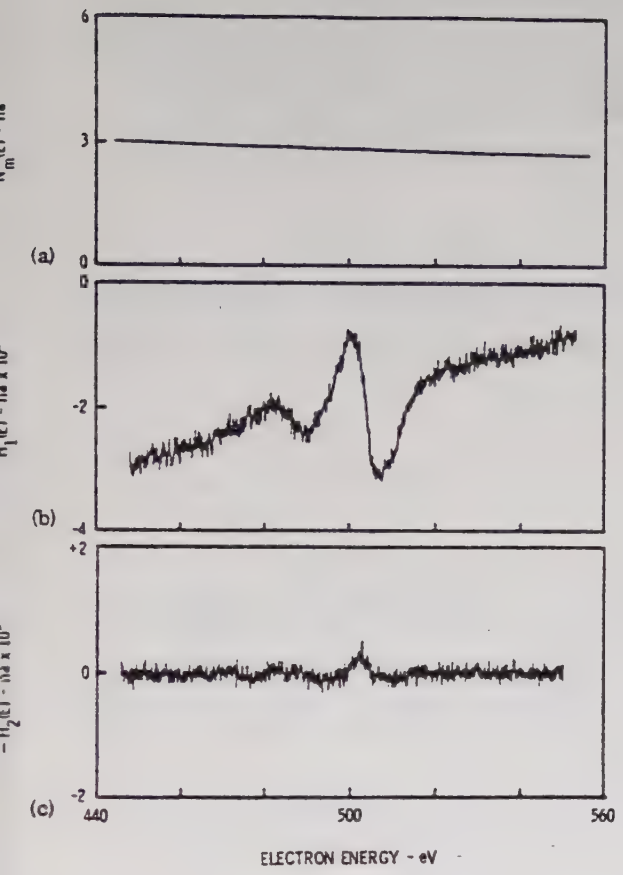



Fig. A.10 - (d'après Houston / 228 /).

a - Distribution énergétique des électrons rétrodiffusés entre 440 et 560 eV.

b - Dérivée première obtenue en différenciant par modulation de potentiel (1ère harmonique).

c - Opposée de la dérivée seconde (2ème harmonique).

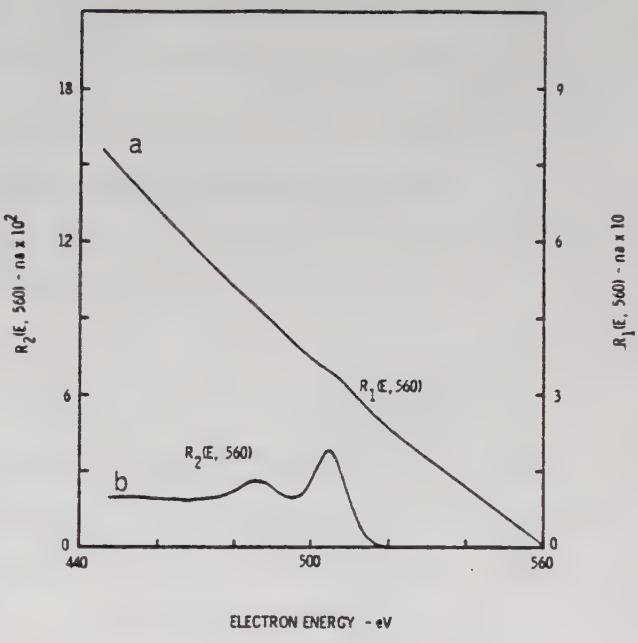



Fig. A.11 - Méthode de soustraction dynamique du fond continu (d'après Houston / 228 /).

a - Intégration du premier odre de la courbe A.10.b.

b - Intégration du second ordre de la courbe A.10.c.

l'utilisation de cette méthode pour l'élaboration d'images en microscopie Auger à balayage. L'obtention de la raie Auger seule ne suffit cependant pas à l'analyse quantitative. La connaissance du fond continu auquel se superpose cette raie Auger est indispensable pour pouvoir tenir compte des effets de rétrodiffusion et de la topographie de la surface analysée.

5.1.3 - Techniques utilisant une modulation appropriée

Ces méthodes consistent à appliquer sur le cylindre extérieur de C.M.A. des modulations telles que le signal en sortie du détecteur soit proportionnel à la hauteur ou à la surface du pic Auger mesuré dans le mode N(E) / 230-232 /.

Sur la figure A.12 est représenté un pic Auger sans fond continu (Fig. A.12.a) et ce même pic Auger superposé au fond continu (Fig. A.12.b).

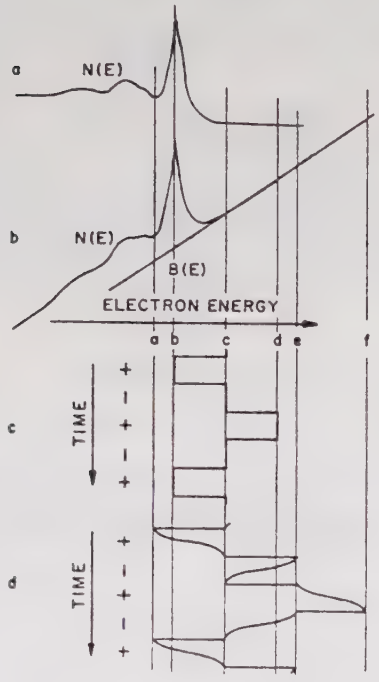



*Fig. A.12 - Représentation schématique d'une raie Auger sans fond continu a avec fond continu b et des modulations utilisées pour obtenir la hauteur du pic Auger c et la surface du pic Auger d .*

*Les signes + et - indiquent que le signal est multiplié par +1 ou -1 suivant la demi-période.*

*(d'après Springer et al. / 230 /).*

Considérons la figure A.12.a. L'utilisation d'une modulation carrée simple d'amplitude (c - b) et d'une détection synchrone donne le signal N(b) - N(c), c'est-à-dire la hauteur du pic Auger. Ceci n'est possible que si l'amplificateur utilisé a une bande passante suffisamment large pour que toutes les harmoniques soient amplifiées de façon analogue. D'autre part, le signal doit pouvoir être multiplié par $\pm$ 1 à chaque demi-période.

Cependant, le fond continu auquel se superpose la raie Auger est rarement horizontal. Dans le cas de la figure A.12.b, l'utilisation d'une modulation carrée serait mal adoptée, le signal N(b) - N(c) ne correspondant

plus à la hauteur du pic Auger. Ce problème peut être résolu en utilisant la modulation représentée sur la figure A.12.c qui permet l'acquisition du signal (N(d) - N(c)) soit (N(c) - B(b)), B(b) désignant la hauteur du fond continu en b.

La fréquence de l'amplificateur est égale au double de la fréquence de la modulation utilisée. On a donc en sortie le signal :

$$N(b) - N(c) + N(d) - N(c) \qquad \text{soit} \quad N(b) - B(b)$$

On enregistre ainsi directement la hauteur du pic Auger étudié.

Une technique analogue permet d'obtenir l'aire du pic Auger étudié. On ajoute une fonction sinusoïdale à la fonction en escalier précédemment utilisée. L'amplificateur Lock-in utilisé doit avoir une bande passante étroite autour de la fréquence fondamentale / 230-232 /. Compte tenu de la modulation représentée sur la figure A.12.d et du signal affecté au signal suivant la demi-période, le signal en sortie de Lock-in est proportionnel à :

$$\left( \int_a^c - \int_c^e + \int_e^f - \int_c^e \right) \quad N(E)dE)$$

Sachant que :

$$\left( \int_e^f - \int_c^e \right) \quad N(E)dE \;=\; \int_c^e N(E)dE \;-\; \int_a^c B(E)dE,$$

le signal est proportionnel à :

$$\int_a^c [\, N(E) - B(E) \,]\, dE \qquad \text{soit au courant Auger } I(a,c)$$

correspondant au pic étudié.

Cette méthode, bien qu'elle permette une acquisition plus rapide que la précédente, ne permet pas l'analyse quantitative directe car elle perd les renseignements apportés par la connaissance du fond continu. Ces renseignements restent indispensables pour tenir compte des variations de l'émission secondaire dues aux instabilités du courant primaire, aux effets de rétrodiffusion et de topographie.

5.1.4 - Méthode de modulation de l'intensité primaire

Cette méthode a été introduite par Seah / 233 / et appliquée à la microscopie Auger à balayage par Le Gressus et coll. / 234 /. La modulation de l'intensité primaire peut être obtenue par effacement périodique du faisceau par un champ électrique d'amplitude périodique carrée (B.B.M. : Beam Blanking Modulation) ou par modulation de la tension appliquée au wehnelt. Cette dernière méthode permet une modulation supérieure à 80 % du courant primaire, la précédente modulant à 100 % l'intensité primaire.

Cette méthode présente des avantages certains par rapport à la méthode de dérivation.

Elle permet de conserver les avantages de réduction du bruit due à l'utilisation de la détection synchrone.

La distribution E.N(E) des électrons émis est directement observée, sans perte d'information sur le fond continu. En outre, la dérivée $E \frac{dN(E)}{dE}$ peut être obtenue par différentiation RC ou par différentiation numérique.

L'absence de modulation sur l'analyseur permet de conserver sa résolution.

Le facteur de sensibilité est donc égal à celui de l'analyseur soit F = 0,2 si la transparence du C.M.A. est voisine de 5 %.

5.2 - Méthode de comptage

Cette méthode / 235, 242 / est utilisable avec des spectromètres tels que le C.M.A. ou le C.H.A. De plus en plus utilisée aujourd'hui, elle est particulièrement adaptée aux bas courants.

Le système d'acquisition d'électrons est très différent de celui utilisé dans les autres méthodes.

Le filtre en sortie de multiplicateur d'électrons doit avoir une constante de temps R.C. très faible (1 µs) par rapport à celui utilisé pour les autres systèmes d'acquisition (1 ms). Un préamplificateur de gain 1 est utilisé pour abaisser l'impédance de ce système R.C. Les impulsions sont ensuite mises en forme puis stockées dans un analyseur multi-échelle à travers une porte commandée par un bistable. L'analyseur multi-échelle peut être relié à une mémoire ou à un convertisseur Digital/Analogique. L'utilisation d'ordinateurs dans les techniques d'analyse de surface permet le stockage direct des spectres en mémoire et le traitement de ceux-ci (lissage, dérivation, correction effet de fenêtre, soustraction du fond continu, ...).

Cette méthode élimine le Ficker noise et le bruit thermique.

5.3 - Normalisation du signal Auger

Les techniques de normalisation permettent de tenir compte des variations du courant primaire et des effets de topographie ou de rétro-diffusion de l'échantillon.

Ces techniques présentent un intérêt particulier dans les systèmes comportant un canon à pointe à émission de champ, dont l'émission est peu stable.

Une méthode consiste à diviser le signal Auger choisi (N(E) ou dN(E)/dE) par le signal de sortie du photomultiplicateur utilisé pour les images de microscopie électronique à balayage / 193, 195, 237 /. Ce signal étant proportionnel au courant primaire, son utilisation pour normaliser le signal Auger permet de corriger les variations de l'émission du canon.

## 5.4 - Rapport signal sur bruit

Assimilons un pic Auger de surface i à une gaussienne d'écart-type σ centrée en E = 0 (Fig. A.13) :

$$n(E) = \frac{i}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-E^2/2\sigma^2}$$

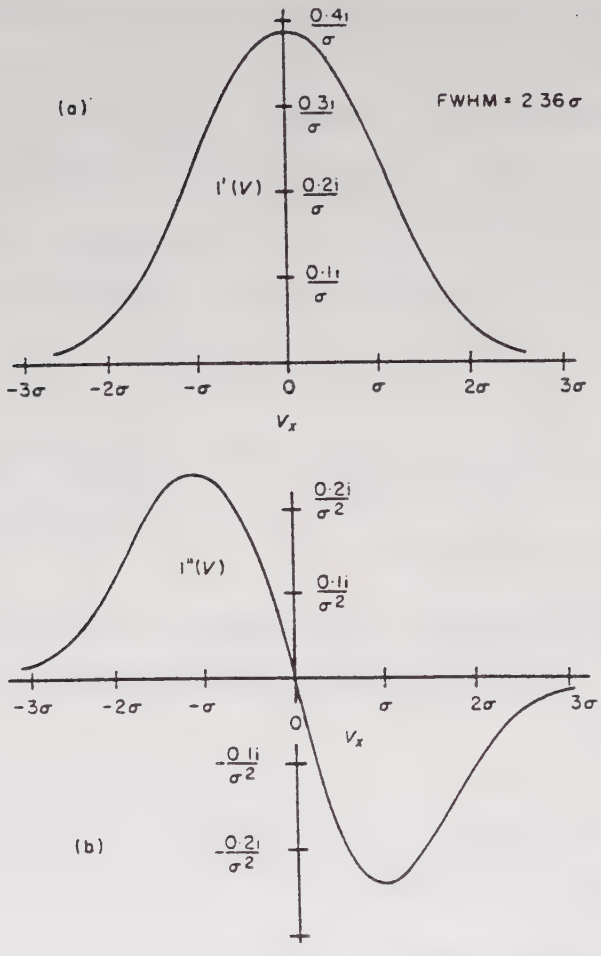



*Fig. A.13 - Courbe gaussienne a et sa dérivée b .*

Dans le cas de la méthode de modulation du faisceau primaire, la hauteur maximum du signal en sortie de Lock-in (r.m.s.) :

$$n(E)_{max} = \frac{i}{2\sigma\sqrt{\pi}}$$

Dans le cas de la méthode de dérivation électronique la hauteur maximum pic à pic de la dérivée, compte tenu de l'amplitude de modulation sera :

$$\left(\frac{dn(E)}{dE}\right)_{max} = \frac{i\, E_m}{2\, \sigma^2 \sqrt{\pi e}}$$

Le rapport de ces intensités maximales ne sera égal à 1 que si :

$$2\, E_m = \sqrt{e}.\ \sigma$$

En fait, un étalonnage précis montre que le rapport n'est égal à 1 que pour des valeurs de $E_m$ environ 2,5 fois supérieures à la valeur théorique / 238 / du fait de l'écart à la proportionnalité, entre dérivée première et coefficient de la première harmonique, causé par les dérivées d'ordre supérieur.

Le Gressus / 237 / a montré que pour le pic Auger du carbone ($C_{KLL}$ = 270 eV, FWHM = 15 eV) l'utilisation d'une amplitude de modulation de 10,5 eV ($\frac{\sqrt{e}\,\sigma}{2}$) conduit à :

$$\left(\frac{dn(E)}{dE}\right)_{\text{pic à pic}} = 0{,}7\ n(E)_{max}$$

Pour ne pas détérioer la résolution intrinsèque de l'analyseur, on devra utiliser une modulation dont l'amplitude n'excède pas la largeur de la fenêtre d'énergie correspondant à l'énergie du pic étudié. Si l'amplitude de la dérivée est proportionnelle à l'amplitude de modulation, on aura pour le carbone :

$$\left(\frac{dn(E)}{dE}\right)_{\text{pic à pic}} = 0{,}7\ n(E)_{max} \times \left(\frac{\Delta(E)}{(2E_m)}\right)_{max}$$

$$= 0{,}7\ \frac{0{,}8}{10{,}5}\ n(E)_{max} = 0{,}05\ n(E)_{max}$$

L'utilisation de la dérivation électronique, avec conservation de la résolution de l'analyseur entraîne une perte de signal importante par rapport à la méthode de modulation du faisceau primaire.

Dans le cas de la détection par amplificateur Lock-in, le bruit varie comme $\sqrt{I_o B}$ de façon analogue pour les deux méthodes. L'utilisation de

la modulation de l'intensité primaire permet donc un meilleur rapport signal sur bruit, autorisant ainsi des intensités de courant plus faibles et une conservation de la résolution de l'analyseur.

6 - Les techniques d'images

Le bombardement électronique donne naissance à différents signaux électroniques (§ 2.1) (Fig. A.14) :

- Electrons secondaires vrais.
- Electrons rétrodiffusés inélastiquement - électrons Auger.
- Courant absorbé : il est dû aux électrons qui diffusent dans la cible. On le mesure à l'aide de l'électromètre qui relie l'échantillon à la masse.

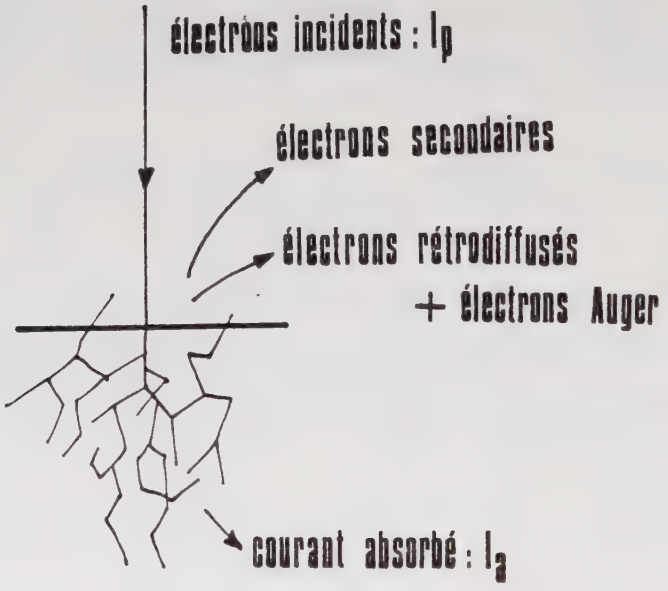



*Fig. A.14 - Schéma des différents signaux électroniques créés par le faisceau incident.*

L'utilisation d'une optique électronique permet d'obtenir une sonde électronique de très petite taille et de la balayer sur la surface à étudier. L'acquisition simultanée d'un des signaux électroniques précédemment cités, synchronisée avec le balayage de la surface par le faisceau permet d'obtenir une image de celle-ci. Différents types d'images seront donc possibles.

6.1 - Images en émission électronique secondaire (S.E.I.)

Cette technique d'images constitue la base de la microscopie électronique à balayage. Le signal utilisé est l'émission électronique secondaire vraie. Le système de détection mis en oeuvre dans cette technique est basé sur le couplage d'un scintillateur et d'un photomultiplicateur (Fig. A.15). Un collecteur, dont le potentiel peut être ajusté entre -200 V et +200 V, sélectionne l'énergie des électrons secondaires utilisés pour l'image S.E.I. Sa présence est nécessaire pour que le faisceau primaire ne soit pas perturbé par la haute tension appliquée au scintillateur (10 kV). On note cependant des différences importantes du contraste d'image selon la valeur du potentiel appliqué au collecteur. Le signal de sortie du photomultiplicateur module l'intensité d'un tube cathodique dont le balayage est synchronisé avec celui du faisceau d'électrons.

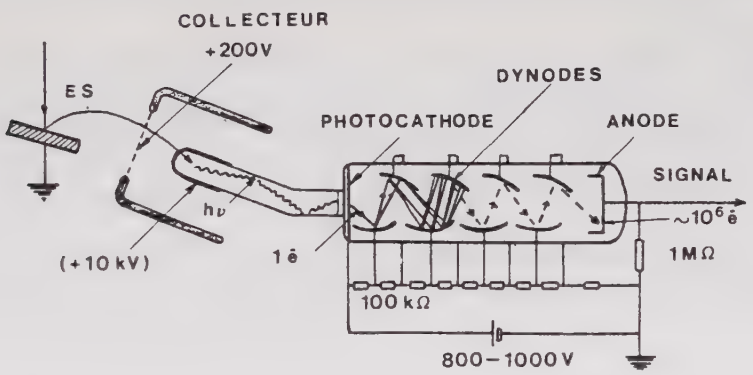



*Fig. A.15 - Schéma d'un photomultiplicateur (d'après / 243 /).*

6.2 - L'image en courant absorbé

On utilise l'intensité du courant absorbé par l'échantillon pour moduler la brillance du tube cathodique. L'intensité du courant absorbé est mesurée à l'aide d'un électromètre reliant l'échantillon à la masse. Cette méthode permet d'éviter les effets du collecteur et du scintillateur sur le contraste de l'image en électrons secondaires. La sensibilité de l'électromètre est inférieure à celle du photomultiplicateur ; la méthode nécessite donc l'utilisation de courants primaires plus importants qui diminuent la résolution spatiale de l'image de la surface.

6.3 - L'image en électrons Auger

La cartographie d'un élément donné à la surface de l'échantillon peut être obtenue en modulant l'intensité du tube cathodique par un signal caractéristique de cet élément. De même qu'en microanalyse X, on utilise l'émission X caractéristique d'un élément pour en réaliser la cartographie, en microscopie Auger à balayage, on utilise le signal Auger caractéristique de l'élément étudié.

Suivant l'analyseur et la méthode de détection employée, le signal utilisé sera :

$$N(E)_{E=E_o} \quad , \quad E.N(E)_{E=E_o} \quad \text{ou} \quad \frac{dN(E)}{dE}_{E=E_o}$$

$E_o$ désignant l'énergie de la raie choisie comme étant caractéristique de l'élément étudié.

La figure A.16 montre des exemples d'images en électrons secondaires et d'images en électrons Auger.

Une des difficultés rencontrées dans la méthodologie des images Auger est la réduction de la durée nécessaire à leur élaboration.

Supposons une image constituée de P points, enregistrée en un temps T. La constante de temps $\tau$ de l'amplificateur Lock-in doit être inférieure à T/P si on veut éviter de détruire la résolution spatiale de l'image. Pour P = 256 x 256 points, soit environ $65.10^3$ points, la construction d'une image Auger en un temps inférieur à 1 000 secondes nécessite une constante de temps de l'ordre de 10 ms. Dans ces conditions, le rapport signal sur bruit obtenu sera 100 fois plus faible que le rapport maximum théorique obtenu dans les mêmes conditions de courant primaire.

Bien que la méthode de l'image Auger n'ait aucun but quantitatif, un rapport signal sur bruit voisin de 5 est néanmoins indispensable et, par conséquent, il est nécessaire d'utiliser des courants primaires d'intensité

importante ($10^{-8}$ A), ainsi que des fortes amplitudes de modulation lorsqu'on utilise le signal dérivé.

Le rapport signal sur bruit obtenu en image Auger dépend des mêmes paramètres que celui de l'analyse Auger ponctuelle. En conséquence, les méthodes d'acquisition qui donnent le meilleur rapport signal sur bruit seront aussi les plus intéressantes pour cette méthode.

Bien que le principe de l'image Auger soit simple, leur réalisation et leur interprétation sur des surfaces complexes, tant du point de vue de la composition que de celui de la topographie demandent de grandes précautions, de nombreux paramètres pouvant modifier l'intensité du signal Auger et ôter toute signification aux images obtenues. Les paramètres les plus importantes à prendre en compte sont :

(i) L'angle d'incidence du faisceau d'électrons.

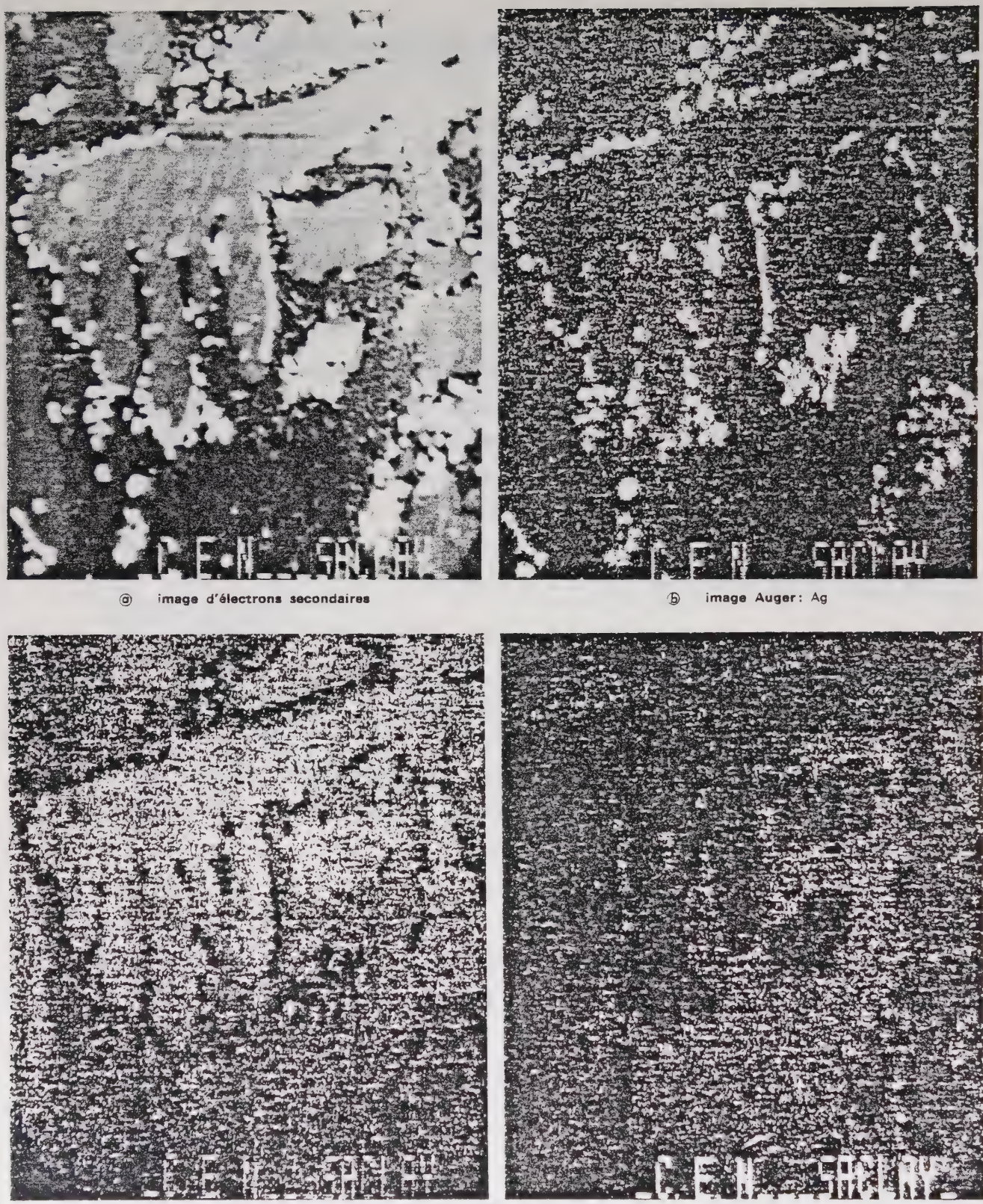
Le courant Auger dépend de l'angle d'incidence du faisceau primaire par rapport à la surface. Sur une surface rugueuse, l'angle d'incidence du faisceau peut varier considérablement d'un point à un autre modifiant ainsi l'intensité du signal Auger d'un élément sans que la concentration de celui-ci varie. De plus, l'angle d'acceptance de l'analyseur sera modifié par les effets de la rugosité de la surface, entraînant des effets d'ombrage pour certaines zones de la surface étudiée.

(ii) Les effets de rétrodiffusion.

La contribution des électrons rétrodiffusés à la création d'électrons Auger est un paramètre important de l'intensité du signal Auger. Kirschner / 238 / a étudié la différence de l'émission Auger d'un film mince d'un élément A déposé sur des substrats B et C de numéros atomiques très différents. Il a pu ainsi montrer que les effets de rétrodiffusion peuvent nuire considérablement à la validité de l'image Auger.

(iii) Les variations du courant primaire.

L'intensité du courant Auger étant proportionnelle à l'intensité du courant primaire, les variations de ce dernier détérioreront l'image



ⓐ image d'électrons secondaires

ⓑ image Auger: Ag

ⓒ image Auger: S

ⓓ image Auger: P

Le grandissement est de 300.

Fig. A.16 - Images M.E.B. et Images Auger obtenues sur des précipités dans un alliage Ag-Pb (d'après Le Gressus / 244 /).

Auger obtenue. Ce point est particulièrement important lorsqu'on utilise un canon à pointe à émission de champ, la stabilité du courant d'émission de celui-ci étant mauvaise.

La présence de ces effets rend insuffisante l'utilisation du signal Auger seul. Quelque soit le mode de détection utilisé, il est indispensable de normaliser l'intensité du signal Auger par un signal dont l'intensité soit caractéristique des effets parasites précédemment décrits.

Une méthode consiste à diviser le signal Auger par le signal de sortie du détecteur d'électrons secondaires (§ A.5.3) / 193, 195, 236 /. Cette méthode est particulièrement utile pour corriger les fluctuations de l'intensité primaire. Malheureusement, elle est insuffisante pour prendre en compte les effets de rétrodiffusion et de topographie dans les images Auger car le détecteur d'électrons secondaires et le spectromètre d'électrons observent la surface suivant des directions différentes.

Les méthodes usuelles de normalisation consistent à diviser l'intensité du pic Auger obtenu en mode N(E) ou E.N(E) par l'intensité du fond continu à une énergie supérieure à celle de la raie Auger. Sur la figure A.17 est représentée une raie Auger superposée au fond continu des électrons rétrodiffusés. On utilise la différence $N(E_1) - N(E_2)$ comme signal caractéristique de l'intensité de la raie Auger. $N(E_2)$ représente l'intensité du fond continu. Ce signal est représentatif des fluctuations à prendre en compte.

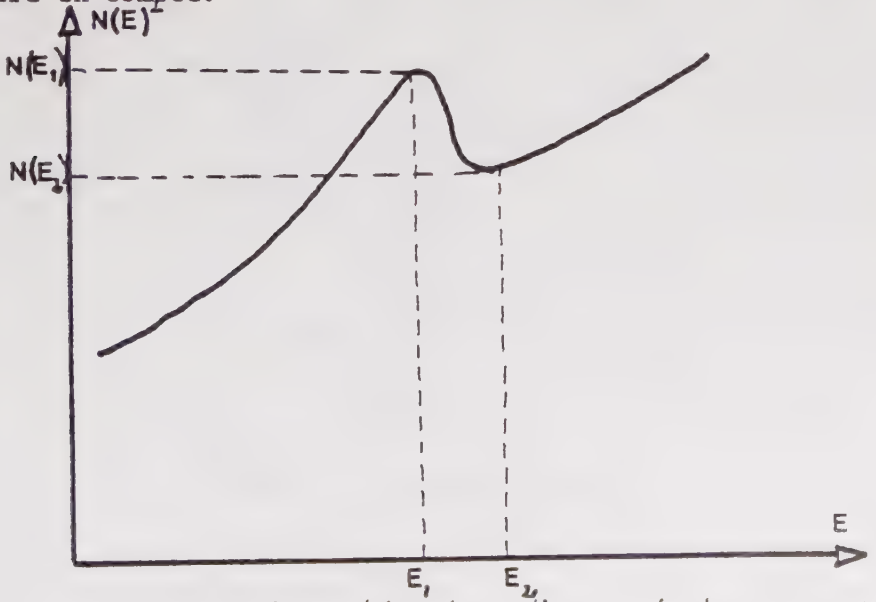



*Fig. A.17 - Représentation schématique d'une raie Auger superposée au fond continu.*

Deux méthodes de normalisation sont possibles :

- l'une utilise le rapport $\frac{N(E_1) - N(E_2)}{N(E_2)}$ / 239 / ;

- l'autre le rapport $\frac{N(E_1) - N(E_2)}{N(E_1) + N(E_2)}$ .

Cette dernière est proche de la méthode décrite par Janssen et coll. / 240 / qui utilisent le rapport $\frac{N'(E)}{N(E)}$ .

L'étude comparée de ces deux méthodes a montré que l'utilisation du rapport $\frac{N(E_1) - N(E_2)}{N(E_1) + N(E_2)}$ permet une meilleure correction des effets de topographie / 243 /. Ces méthodes de normalisation sont indispensables pour obtenir des images Auger significatives, mais elles nécessitent le couplage d'un calculateur au microscope Auger.

# ANNEXE 2

# CALCUL PAR LA METHODE DE MONTE CARLO DE LA PROBABILITE D'IONISATION EN COUCHE DES ATOMES D'ALUMINIUM CONTENUS DANS LA COUCHE D'OXYDE FORMEE A 1000 L

## 1 - Calcul

### 1.1 - Conditions du calcul :

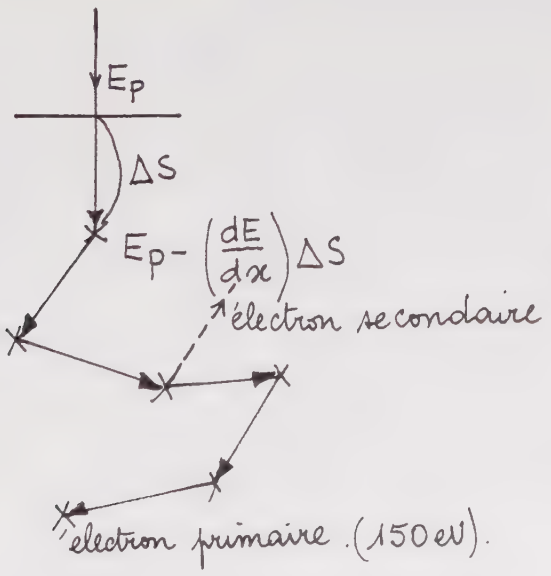
a - Faisceau incident

$E_p$ = 5 keV , Incidence normale

b - Nombre d'électrons utilisés : 4 000.

c - Energie minimum : 150 eV.

### 1.2 - Principe du calcul




X position de diffusion { élastique
excitation niveau K
excitation niveau L

$$\left(\frac{dE}{dn}\right)_{val} = \left(\frac{dE}{dn}\right)_{Bethe} - \left(\frac{dE}{dx}\right)_{K} - \left(\frac{dE}{dx}\right)_{L}$$

$E_K$ = 1 560 eV (2 électrons)

$E_L$ = 85 eV (8 électrons).

1.3 - Estimation de la probabilité d'ionisation du niveau L

$$I_L = \sum_i \sigma_L (E_i) \frac{N_A \rho}{A} n_L . \Delta Si$$

$N_A$ nombre d'Avogrado

$\sigma_L(E_i)$ section efficace d'ionisation du niveau L pour une énergie $E_i$

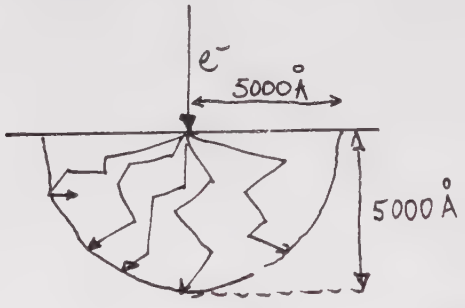
A nombre de masse

$\rho$ densité

$n_L$ nombre d'électrons sur le niveau L.

2 - Résultats

2.1 - Diffusion des électrons




2.2 - Estimation de la probabilité d'excitation du niveau L

(Les principaux résultats sont résumés sur la figure A.50).

On considère des couronnes de 1 000 Å de large et de 100 Å d'épaisseur.

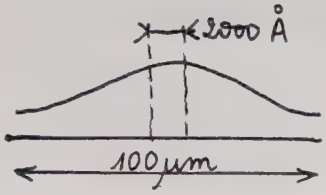
a - Nombre total d'atomes dans un volume :

$$6 \times 10^{22} \times \pi \times 10^{-16} \sim 10^{7} \text{ atomes.}$$

b - Nombre d'atomes excités par 4 000 $e^-$ dans un tel volume :

$$4 \times 10^2 \text{ atomes} \quad \text{(Fig. A.50.c).}$$

c - Avec un courant primaire de $10^{-8}$ A et un diamètre de faisceau de 100 µm, le nombre d'électrons qui arrive sur un volume (1 000 Å) x (100 Å épaisseur)

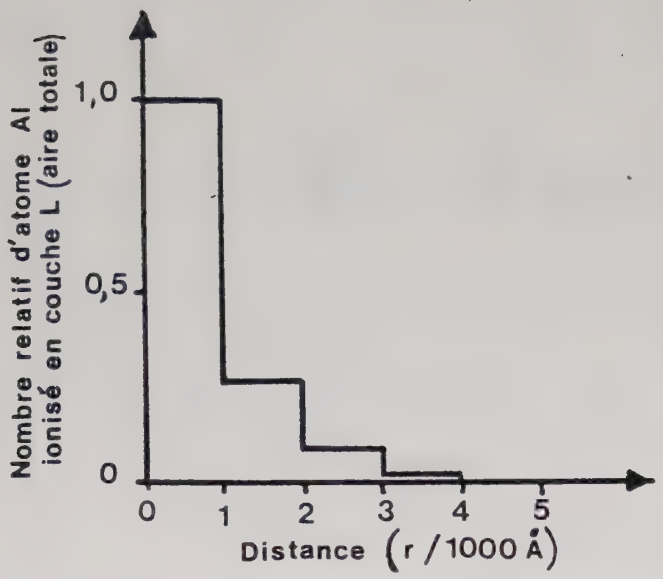


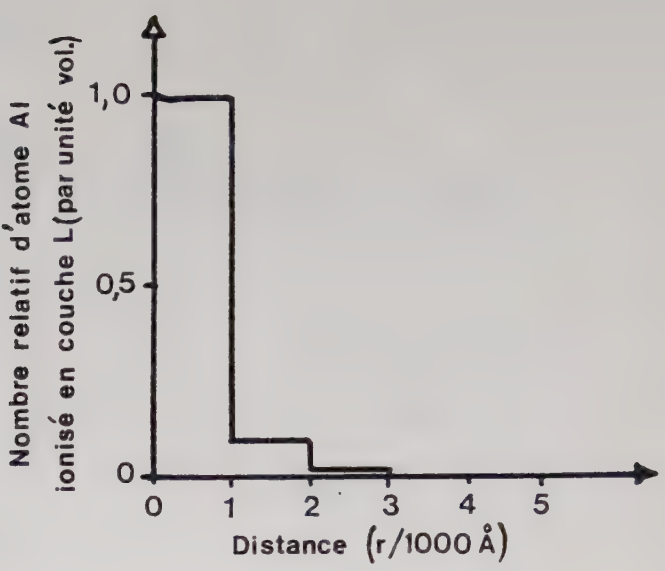

$$\frac{1}{(5.10^2)^2} \times 6 \times 10^{10} \sim 2.10^5 \ e^-/s$$

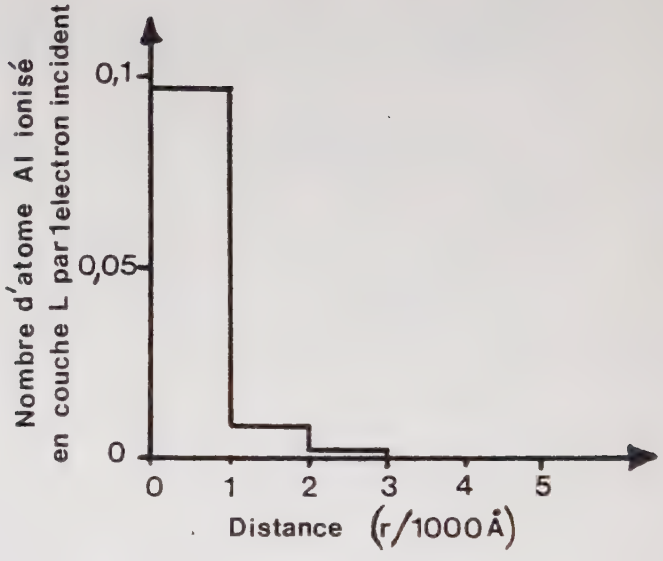
d - Nombre d'atomes excités par seconde :

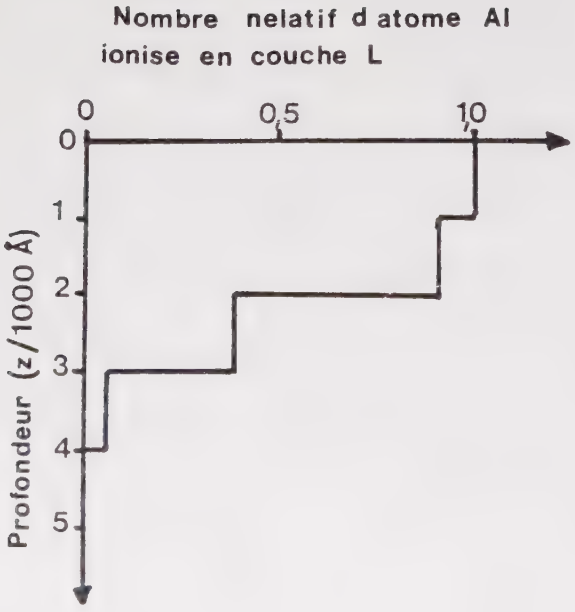
$$\frac{4 \times 10^2}{4 \times 10^3} \times 2.10^5 = 2.10^4 \text{ atomes excités par seconde}$$

dans le volume considéré, tous les atomes seront ionisés en moyenne en 500 s.


Nombre relatif d'atome Al
ionisé en couche L (aire totale)
1,0
0,5
0
0 1 2 3 4 5
Distance (r / 1000 Å)


Nombre relatif d'atome Al
ionisé en couche L(par unité vol.)
1,0
0,5
0
0 1 2 3 4 5
Distance (r/1000 Å)


Nombre d'atome Al ionisé
en couche L par1electron incident
0,1
0,05
0
0 1 2 3 4 5
Distance (r/1000 Å)


Nombre nelatif d atome Al
ionise en couche L
0 0,5 1,0
0 1 2 3 4 5
Profondeur (z/1000 Å)

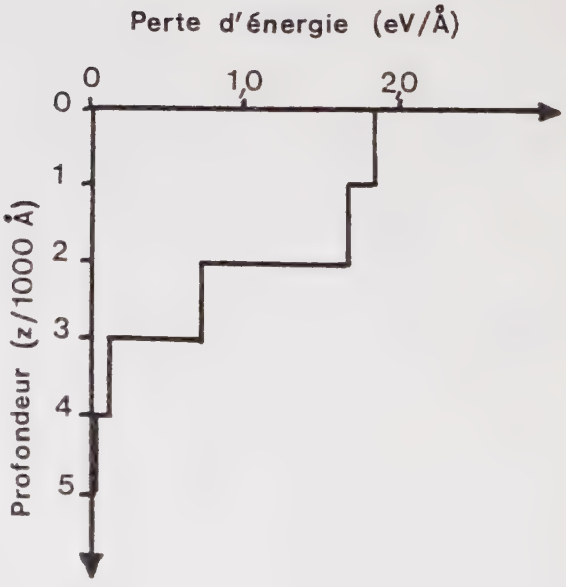

Perte d'énergie (eV/Å)
0 1,0 2,0
0 1 2 3 4 5
Profondeur (z/1000 Å)

Fig. A.50 -

a - Nombre relatif des atomes ayant une lacune en couche L dans les différentes couronnes.

La première zone a un volume de $\pi\ (10^3)^2 \times 10^2\ \mathring{A}^3$, la seconde $3 \times \pi\ (10^3 \times 10^2\ \mathring{A}^3$, etc..

b - Nombre relatif d'atomes ayant une lacune en couche L par unité de volume de chacune des différentes zones (on obtient ce diagramme en divisant les nombres du diagramme précédent par $2n-1$, avec $n=1$ pour $r \leq 1\ 000$ Å, $n=2$ pour $1\ 000$ Å $\leq r \leq 2\ 000$ Å, etc...).

c - Nombre relatif d'atomes excités en couche L par un électron incident dans chacune des zones.

d - Nombre relatif d'atomes qui ont une lacune sur le niveau L dans chaque couche d'épaisseur 1 000 Å.

e - Energie dissipée dans l'aluminium. $E_p = 5$ keV (énergie rétrodiffusée $\sim 0,7$ keV).

# BIBLIOGRAPHIE

/ 1 / P. AUGER
C.R. Acad. Sci. (F), 177, 169 (1923).

/ 2 / P. AUGER
J. Phys. Radium, 6, 205 (1925).

/ 3 / P. AUGER
Surf. Sci., 48, 1 (1975).

/ 4 / J.J. LANDER
Phys. Rev., 91, 138 (1953).

/ 5 / G.A. HARROWER
Phys. Rev., 102, 340 (1956).

/ 6 / L.N. THARP et E.J. SCHEIBNER
J. Appl. Phys., 38, 3320 (1967).

/ 7 / L.B. LEDER et J.A. SIMPSON
Rev. Sci. Instr., 29, 571 (1958).

/ 8 / L.A. HARRIS
J. Appl. Phys., 39, 1419 (1968).

/ 9 / L.A. HARRIS
J. Appl. Phys., 39, 1428 (1968).

/ 10 / R.E. WEBER et W.T. PERIA
J. Appl. Phys., 38, 4355 (1967).

/ 11 / P.W. PALMBERG, G.K. BOHN et J.C. TRACY
Appl. Phys. Lett., 15, 254 (1969).

/ 12 / N.C. Mc DONALD
Appl. Phys. Lett., 16, 76 (1970).

/ 13 / N.C. Mc DONALD et J.R. WALDROP
Appl. Phys. Lett., 19, 315 (1971).

/ 14 / A. MOGAMI, H. HOTTA, H. HASHIMOTTO, C. LE GRESSUS et D. MASSIGNON
Proc. 8th Int. Cong. on Electron Microscopy. Camberra. 1 (1974)
p. 60 (Electron Microscopy 1974, Ed. J.V. Sanders et D.J. Goodchild).
Publi. Australian Academy of Science.

/ 15 / A.P. JANSSEN, C.J. HARLAND et J.A. VENABLES
Surf. Sci., 62, 277 (1977).

/ 16 / R.A. FERREL
Phys. Rev., 107, 450 (1957).

/ 17 / I. BERGSTROM et R.D. HILL
Ark. Fys., 8, 21 (1954).

/ 18 / R.G. ALBRIDGE et J.M. HOLLANDER
Nucl. Phys., 27, 554 (1961).

/ 19 / C. GEFFRION et G. NADEAU
Air Force Office of Scientific Research Report TR. 59-145
(non publié) (1959).

/ 20 / P. ERMAN et Z. SUJKOWSKI
Ark. Fys., 20, 209 (1961).

/ 21 / M.F. CHUNG et L.H. JENKINS
Surf. Sci., 22, 479 (1970).

/ 22 / K. SIEGBAHN et coll.
"Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied of Means
of Electron Spectroscopy, ESCA". Almqvist and Wiksell, Uppsala
(1967).

/ 23 / F.P. LARKINS
J. Phys. B : Atom. Molec. Phys., 4, 1 (1971).

/ 24 / F.P. LARKINS
J. Phys. B : Atom. Molec. Phys., 4, 14 (1971).

/ 25 / E. BAUER
Vacuum, 22, 539 (1972).

/ 26 / C.R. WORTHINGTON et S.C. TOMLIN
Proc. Phys. Soc., A.69, 401 (1956).

/ 27 / M. GRYZINSKI
Phys. Rev., 115, 374 (1959).

/ 28 / L. VRIENS
Case Studies in Atomic Collision Physics, 1, 337 (1969).

/ 29 / W. HINK, A. ZIEGLER
Z. Phys., 226, 222 (1969).

/ 30 / D. CHATTARJI
"The Theory of Auger Transitions", Academic Press, Londres (1976) p. 61.

/ 31 / E.H.S. BURHOP
"The Auger Effect and other Radiationless Transition", Cambridge University Press, Cambridge.

/ 32 / E.H.S. BURHOP
J. Phys. Radium, 16, 625 (1955).

/ 33 / E.J. CALLAN
Phys. Rev., 124, 793 (1961).

/ 34 / C. BROYLES, D. THOMAS et S. HAYNES
Phys. Rev., 89, 715 (1953).

/ 35 / M.A. LISTENGARDEN
Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Fiz., 26, 182 (1962).
(Bull. Acad. Sci. USSR, Phys. Ser., 26, 182 (1962)).

/ 36 / D. CHATTARJI
"The Theory of Auger Transitions", Academy Press, Londre (1976), p. 217.

/ 37 / J.P. DURAUD, C. LE GRESSUS, D. MASSIGNON et S. ICHIMURA
Proc. 4th Intern. Conf. Sol. Surf. and 3rd Europ. Conf. Surf. Sci. Cannes (France), Vol. 2, p. 922 (1980).

/ 38 / H.E. BISHOP et J.C. RIVIERE
J. Appl. Phys., 40, 1740 (1969).

/ 39 / C.J. POWELL
Quantitative Surface Analysis of Materials, ASTM STP 643. N.S. Mc Intyre (1978).

/ 40 / Handbook of Auger Electron Spectroscopy - Physical Electronics Industries Inc. Edina, Minnesota, U.S.A. (1972).

/ 41 / Auger Electron Spectroscopy Reference Manual. Mc. Guire G.E., Plenum Press, New York (1975).

/ 42 / F. PELLERIN, J.M. FONTAINE, C. LE GRESSUS et J.P. DURAUD.
Microbeam Analysis (1979). Ed. Dale E. Newbury, San Francisco Press, p. 145.

/ 43 / Y. ICHIKAWA, N. AWAYA, T. ICHINOKAWA, C. LE GRESSUS et D. MASSIGNON
Proc. 4th Intern. Conf. Sol. Surf. and 3rd Europ. Conf. Surf. Sci. (1980), Cannes (France), Vol. 2, p. 983.

/ 44 / J. VINE et P.A. EINSTEIN
Proc. IEEE, Vol. 111, n° 5, 921 (1964).

/ 45 / A.B. El-KAREH, K.Y. MORAVAN et M.A. SMITHER
J. Appl. Phys., 48, 2356 (1977).

/ 46 / R. CASTAING
Thèse Paris, ONERA, Pub. 55 (1952).

/ 47 / M. MENYHARD et G. GERGELY
Acta Universitatis Wratislaviensis, 439, 95 (1978).

/ 48 / L.F. VASSAMILLET et V.E. CALDWELL
J. Appl. Phys., 40, 1637 (1969).

/ 49 / C.A. FRISKNEY et C.W. HAWORTH
J. Appl. Phys., 38, 3796 (1967).

/ 50 / Ch. ZAMINER et B. BOTTCHER
Mikrochimica Acta (Wien), suppl. 5, 57 (1974).

/ 51 / Y. TALMON et E.L. THOMAS
Journal of Microscopy, 111 (2), 151 (1977).

/ 52 / L.G. PITTAWAY
Brit. J. Appl. Phys., 15, 967 (1964).

/ 53 / M. WATANABE, T. SOMEYA et Y. NAGAHAMA
J. Phys. D : Appl. Phys., 3, 1461 (1970).

/ 54 / T.E. EVERHART et P.H. HOFF
J. Appl. Phys., 42, 5837 (1971).

/ 55 / J.A. GLEDHILL
Journal of Phys. A, 6, 1420 (1973).

/ 56 / V.K. ZWORYKIN et coll.
in "Electron Optics and the Electron Microscope", Wiley (1945).

/ 57 / G.D. ARCHARD
J. Appl. Phys., 32, 1505 (1961).

/ 58 / B. CARRIERE et B. LANG
Surf. Sci., 64, 209 (1977).

/ 59 / B. CARRIERE, J.P. DEVILLE et S. GOLDSTAUB
Vacuum, 22, 485 (1972).

/ 60 / B. LANG et S. GOLDSZTAUB
Surf. Sci., 32, 473 (1972).

/ 61 / S. GOLDSZTAUB et B. LANG
C.R. Acad. Sci. (Paris) B. 258, 117 (1964).

/ 62 / S. SIMONS Jr., L.K. MONTEITH, J.R. HAUSER
IEEE Trans. on Elect. Dev., 15, 966 (1968).

/ 63 / G. GERGELY et M. MENYHARD
Acta Technica Academiae Scientiarum Hungaricae, 80 (1-2), 309 (1975).

/ 64 / C. LE GRESSUS, D. MASSIGNON et R. SOPIZET
Surf. Sci., 68, 338 (1977).

/ 65 / S. THOMAS
J. Appl. Phys., 45, 161 (1974).

/ 66 / A.J. DEKKER
Solid State Phys., 6, 251 (1958).

/ 67 / O. HACHENBERG et W. BRAUER
Adv. Electronics and Electron Phys., 11, 413 (1959).

/ 68 / J.L. LINEWEAVER
J. Appl. Phys., 34, 1786 (1963).

/ 69 / T. SASAKI, R.S. WILLIAMS, J.S. WONG et D.A. SHIRLEY
J. Chem. Phys., 68, 2718 (1978) et 69, 4374 (1978).

/ 70 / N.J. CHOU, C.M. OSBURN, Y.J. VAN DER MEULEN et R. HAMMER
Appl. Phys. Letters, 22, 380 (1973).

/ 71 / P.T. DAWSON, HEAVENS O.S. et POLLARD A.M.
J. Phys. C., 11, 2183 (1978).

/ 72 / R.A. CHAPPELL et C.T.H. STODDART
Phys. Chem. Glasses, 15, 130 (1974).

/ 73 / F. OHUCHI, D.E. CLARK et L.L. HENCH
J. Am. Ceram. Soc., 62, 500 (1979).

/ 74 / C.G. PENTANO, D.B. DOVE et G.Y. ONADA Jr.
Apppl. Phys. Letters, 26, 601 (1975).

/ 75 / C.G. PENTANO, D.B. DOVE et G.Y. ONADA Jr.
J. Vacuum Sci. Technol., 13, 414 (1976).

/ 76 / E.S. BRANDT, D.F. UNTEREJER, C.N. REILLEY et R.W. MORRAY
J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom., 14, 11 (1978).

/ 77 / J.P. COAD, H.E. BISHOP et J.C. RIVIERE
Surf. Sci., 21, 25 (1970).

/ 78 / B.A. JOYCE et J.H. NEAVE
Surf. Sci., 34, 401 (1973).

/ 79 / B.A. JOYCE
Surf. Sci., 35, 1 (1973).

/ 80 / R.E. KIRBY et D. LICHTMAN
Surf. Sci., 41, 447 (1974).

/ 81 / R.E. KIRBY et J.W. DIEBALL
Surf. Sci., 41, 474 (1974).

/ 82 / M.C. MUÑOZ et J.L. SACEDON
J. Chem. Phys., 74, 4693 (1981).

/ 83 / N. CABRERA et N.F. MOTT
Rep. Progr. Phys., 12, 163 (1949).

/ 84 / C.M. GARNER, I. LINDAY, C.Y. SU, P. PIANETTA et W.E. SPICER
Phys. Rev. B, 19, 3944 (1979).

/ 85 / H. IBACH, K. HORN, R. DORN et H. LÜTH
Surf. Sci., 38, 433 (1973).

/ 86 / R. DORN, H. LÜTH et H. IBACH
Surf. Sci., 42, 583 (1974).

/ 87 / W. RANKE et K. JACOBI
Surf. Sci., 47, 525 (1975).

/ 88 / W. RANKE
J. Phys. D, 11, L.87 (1978).

/ 89 / Y. MARGONINSKI, D. SEGAL et R.W. KIRBY
Surf. Sci., 53, 488 (1975).

/ 90 / Y. MARGONINSKI
J. Appl. Phys., 47, 3868 (1976).

/ 91 / J. VERHOEVEN et J. LOS
Surf. Sci., 58, 566 (1976).

/ 92 / J. VERHOEVEN et J. LOS
Surf. Sci., 82, 109 (1979).

/ 93 / P.S. FREDERICK et S.T. HRUSKA
Surf. Sci., 62, 707 (1977).

/ 94 / H.G. TOMPKINS
Surf. Sci., 62, 293 (1977).

/ 95 / M. LICHTENSTEIGER, C. WEBB et J. LAGOWSKI
Surf. Sci., 97, L.375 (1980).

/ 96 / P.A. REDHEAD, J.P. HOBSON et E.V. KORNELSEN
dans : "The Physical Basis of Ultrahigh Vacuum". Chappman and Hill, Londres (1968), p. 167.

/ 97 / D. MENZEL et R. GOMER
J. Chem. Phys., 40, 1164 (1964).

/ 98 / D. MENZEL et R. GOMER
J. Chem. Phys., 41, 3311 (1964).

/ 99 / P.A. REDHEAD
Can. J. Phys., 42, 886 (1964).
Appl. Physics Letters, 4, 166 (1964).
Vacuum, 13, 253 (1963).

/ 100 / P.A. REDHEAD
Supp. Al Nuovo Cimento V, 2, 586 (1967).

/ 101 / B.G. BAKER et B.A. SEXTON
Surf. Sci., 52, 353 (1975).

/ 102 / J.R. YOUNG
J. Appl. Phys., 31, 921 (1960).

/ 103 / G.E. MOORE
J. Appl. Phys., 30, 1026 (1959).

/ 104 / L.A. PETERMANN
Gas Desorption Efficiency under Electron Bombardment (2nd Inter. Symp. on Residuel Gases in Electron Tubes, Milan, Itali (1963)).

/ 105 / C.W. TUCKER Jr.
Surf. Sci., 2, 516 (1964).

/ 106 / J.T. YATES Jr., T.E. MADEY et J.K. PAYN
Nuovo Cimento, Suppl. 5, 558 (1967).

/ 107 / D. LICHTMAN, R.B. Mc QUISTAN et T.R. KIRST
Surf. Sci., 5, 120 (1966).

/ 108 / T.E. MADEY et J.T. YATES Jr.
Surf. Sci., 11, 327 (1968).

/ 109 / T.E. MADEY et J.T. YATES Jr.
J. Vac. Sci. Technol., 8, 525 (1971).

/ 110 / D.A. DEGRAS et J. LECANTE
Nuovo Cimento, Suppl. 5, 598 (1967).

/ 111 / M. NISHIJIMA et F.M. PROPST
Phys. Rev. B, 2, 2368 (1970).

/ 112 / R.P. HOLMSTROM, J. LAGOWSKI et H.C. GATOS
Surf. Sci., 75, L.781 (1978).

/ 113 / J. LAGOWSKI, M. LICHTENSTEIGER et P.M. WILLIAMS
Surf. Sci., 84, L.223 (1979).

/ 114 / W. CZAJA
J. Appl. Phys. 37, 4236 (1966).

/ 115 / R. FRANCHY et D. MENZEL
Phys. Rev. Letters, 43, 865 (1979).

/ 116 / M.L. KNOTEK et P.J. FEIBELMAN
Phys. Rev. Letters, 40, 964 (1978).

/ 117 / P.J. FEIBELMAN et M.L. KNOTEK
Phys. Rev. B, 18, 6531 (1978).

/ 118 / M.L. KNOTEK
Surf. Sci., 91, L.17 (1980).

/ 119 / M.L. KNOTEK et P.J. FEIBELMAN
Surf. Sci., 90, 78 (1979).

/ 120 / A.K. VARSHNEYA, A.R. COOPER et M. CABLE
J. Appl. Phys., 37, 2199 (1966).

/ 121 / M.P. BOROM et R.E. HANNEMAN
J. Appl. Phys., 40, 1637 (1969).

/ 122 / H. POPPA et A. GRANT-ELLIOT
Surf. Sci., 24, 149 (1971).

/ 123 / J.S. JOHANNESSEN, W.E. SPICER et Y.E. STRAUSSER
J. Appl. Phys., 47, 3028 (1976).

/ 124 / S. ICHIMURA et R. SHIMIZU
J. Appl. Phys., 50, 6020 (1979).

/ 125 / H.L. HUGHES
"Radiation-Induced Perturbation of the Electrical Properties of Silicon/Silicon-oxide interface".
IEEE Trans. Nucl. Sci., NS 16 (6), 195-202 (1969).

/ 126 / D.S. BILLINGTON et J.H. CRAWFORD Jr.
Radiation Damade in Solids (Princeton University Press, Princeton, N.J., 1961).

/ 127 / M. TOMOZAWA et R.H. DOREMUS
Treatise on Materials Science and Technology, Vol. 17, Glas III (Academic Press, New York, 1979).

/ 128 / M.W. ROBERTS et J.M. THOMAS
Surface and Defect Properties of Solids, Vol. 4 (Chemical Society, Londres, 1975).

/ 129 / A. VAN OOSTROM
Surf. Sci., 89, 615 (1979).

/ 130 / A. MOGAMI et T. SEKINE
in Proc. 9th Intern. Congr. on Electron Microsocpy, Toronto (1978), p. 359.

/ 131 / P.W. PALMBERG et T.N. RHODIN
J. Phys. Chem. Solids, 29, 1917 (1968).

/ 132 / P.D. TOWNSEND et J.C. KELLY
Phys. Letters, 26 A, 138 (1968).

/ 133 / T.E. GALLON, I.G. HIGGIBOTHAM, M. PRUTTON et M. TOKUTAKA
Thin Solid Films, 2, 369 (1968).

/ 134 / T.E. GALLON, I.G. HIGGINBOTHAM, M. PRUTTON et H. TOKUTAKA
Surf. Sci., 21, 224 (1970).

/ 135 / M. TOKUTAKA, M. PRUTTON, I.G. HIGGINBOTHAM et T.E. GALLON
Surf. Sci., 21, 283 (1970).

/ 136 / I.G. HIGGINBOTHAM, T.E. GALLON, M. PRUTTON et H. TOKUTAKA
Surf. Sci., 21, 241 (1970).

/ 137 / J. DURUP et R.L. PLATZMAN
Disc. Farad. Soc., 31, 156 (1961).

/ 138 / J.H.O. VARLEY
Nature, 174, 886 (1954).

/ 139 / J.H.O. VARLEY
J. Phys. Chem. Solids, 23, 985 (1962).

/ 140 / F.M. FIELD et J.L. FRANKLIN
Electron Impact Phenomena, Academic Press, New York, 1970.

/ 141 / Résultats du questionnaire A.S.T.M. sur les dégâts d'irradiation en spectroscopie des électrons Auger.

/ 142 / H. SEILER
Scanning Electron Microscopy, Part. 1, IITRI, Chicago (1976).

/ 143 / J.T. FOURIE
Scanning Electron Microscopy, Part. 1, IITRI, Chicago (1976), p. 53.

/ 144 / R. HOLM et B. REINFANDT
Scanning, 1, 42 (1978).

/ 145 / S.V. STARODUBTSEV et A.E. KIV
Doklady Akademii Nauk SSR, 151, 500 (1963).
Traduit dans : Soviet Physics Doklady, 8, 701 (1964).

/ 146 / M.A. ZAIKOVSKAYA, A.E. KIV, O.R. NIYAZOVA et S.V. Starodubtsev,
Fisika i Tekhnika Poluprovodnikov, 1, 1131 (1967).
Traduit dans : Soviet Physics - Semiconductors, 1, 947 (1968).

/ 147 / S.V. STARODUBTSEV, A.E. KIV et G.L. ROZENTSVIT
Doklady Akademii Nauk SSR, 172, 907 (1967).

/ 148 / A.E. KIV et F.T. UMAROVA
Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov, 4, 571 (1970).
Traduit dans : Soviet Physics - Semi-conductors, 4, 474 (1970).

/ 149 / M.A. ZAIKOVSKAYA, A.E. KIV et O.R. NIYAZOVA
Phys. Stat. Sol. (a), 3, 99 (1970).

/ 150 / M.A. ZAIKOVSKAYA, A.E. KIV et O.R. NIYAZOVA
Phys. Stat. Sol. (a), 8, K.133 (1971).

/ 151 / H.J. PABST
Radiation Effects, 25, 279 (1975).

/ 152 / H.J. PABST et D.W. PALMER
Radiation Effects, 21, 135 (1974).

/ 153 / H.J. PABST et D.W. PALMER
Atomic Collisions in Solids. Ed. S. Datz, B.R. Appleton et C.D. Moak (New York : Plenum), p. 141.

/ 154 / J.C. BOURGOIN et J.W. CORBETT
Radiation Effects, 36, 157 (1978).

/ 155 / A.E. KIV et F.T. UMAROVA
Soviet Physics - Semiconductors, 4, 474 (1970).

/ 156 / J.C. BOURGOIN et J.W. CORBETT
Phys. Lett. A.38, 135 (1972).

/ 157 / K. WEISER
Phys. Rev., 126, 1427 (1962).

/ 158 / F. PELLERIN, C. LE GRESSUS
Surf. Sci., 87, 203 (1979).

/ 159 / F. PELLERIN, C. LE GRESSUS, D. MASSIGNON
Surf. Sci., 103, 510 (1981).

/ 160 / F. PELLERIN
Thèse, Orsay (Paris-Sud) (1981).

/ 161 / S.A. FOLDSTROM, R.Z. BACHRACH, R.S. BAUER and S.B.M. HAGSTROM
Phys. Rev. Lett., 37, 1281 (1976).

/ 162 / K.Y. YU, J.N. MILLER, P. CHYE, W.E. SPICER, N.D. LANG and A.R. WILLIAMS
Phys. Rev. B, 14, 1446 (1976).

/ 163 / S.A. FOLDSTROM, L.G. PETERSSON and S.B.M. HAGSTROM
J. Vac. Sci. Technol., 13, 280 (1976).

/ 164 / S.A. FOLDSTROM, L.G. PETERSON and S.B.M. HAGSTROM
Solid State Communication, 19, 257 (1976).

/ 165 / D. NORMAN and D.P. WOODRUFF
J. Vac. Sci. Technol., 15, 1580 (1978).

/ 166 / W. EBERHARDT and C. KUNZ
Surf. Sci., 75, 709 (1978).

/ 167 / R.Z. BACHRACH, S.A. FOLD STROM, R.S. BAUER, S.B.M. HAGSTROM and D.J. CHADI
J. Vac. Sci. Technol., 15, 488 (1978).

/ 168 / C.W.B. MARTINSON and S.A. FOLDSTROM
Surf. Sci., 80, 306 (1979).

/ 169 / C.W.B. MARTINSON, S.A. FOLDSTROM, J. RUNDGREN and P. WESTRIN
Surf. Sci., 89, 102 (1979).

/ 170 / S.A. FOLDSTROM, C.W.B. MARTINSON, R.Z. BACHRACH, S.B.M. HAGSTROM and R.S. BAUER
Phys. Rev. Lett., 40, 907 (1978).

/ 171 / P. HOFMANN, W. WYROBISH and A.M. BRADSHAW
Surf. Sci., 80, 344 (1979).

/ 172 / H.L. YU, M.C. MUNOZ and F. SORIA
Surf. Sci. Letters, 94, L.184 (1980).

/ 173 / J. STOHR, L.J. JOHANSSON, S. BRENNAN, M. HECHT and J.N. MILLER
Phys. Rev. B., 22, 4052 (1980).

/ 174 / L.I. JOHANSSON, J. STOHR, S. BRENNAN
Appl. Surf. Sci., 6, 419 (1980).

/ 175 / A.M. BRADSHAW, P. HOFMAN and W. WYROBISH
Surf. Sci., 68, 269 (1977).

/ 176 / R.Z. BACHRACH, G.V. HANSSON and R.S. BAUER
Surf. Sci. Letters, 109, L.560 (1981).

/ 177 / N.D. LANG et A.R. WILLIAMS
Phys. Rev. Lett., 34, 531 (1975).

/ 178 / D.A. KING
J. Vac. Sci. Technol., 17, 241 (1980).

/ 179 / A.E. DABIRI, V.S. ARAMATI and R.E. STICKNEY
Surf. Sci., 40, 205 (1973).

/ 180 / G.C. BOND
Heterogeneous catalysis : principles and applications.
Clarendon Press, Oxford (1974).

/ 181 / D.O. HAYWARD
In chemisorption and reactions on metallic films (ed. J.R. Anderson).
Academic Press, London-New York (1971).

/ 182 / K.L.I. KOBAYASHI, Y. SHIRAKI et Y. KATAYAMA
Surf. Sci., 77, 449 (1978).

/ 183 / H.H. ANDERSEN et H.L. BAY
Topics in Current Physic Sputtering Yield Measurement, p. 168.

/ 184 / J. ROTH, J. BOHDANSKY, W. OTTENBERGER
LPP Berich 9/26, Morse - Planck - Institut für Plasma Physik
pp. 7 et 37 (1979).

/ 185 / D. MASSIGNON, F. PELLERIN, J.M. FONTAINE et C. LE GRESSUS
J. Appl. Phys., 51 (1) (1980).

/ 186 / R. SHIMIZU et S. ICHIMURA
"Quantitative Analysis by Auger Electron Spectroscopy".
Monte Carlo Calculations of Electron Back Scattering Effects.
Toyota Foundation Research, Report n° I-066, n° 76-0175 -
81-03, p. 12-13.

/ 187 / M.P. SEAH et C. LEA
Scanning Electron Microscopy ; Systems and Applications.
Newcastle upon Tyne (1973). Institute of Physics Conference
Series n° 18.

/ 188 / T. ISHIDA, M. UCHIYAMA, Z. ODA et H. HASHIMOTO
J. Vacuum Sci. Technol., 13, 711 (1976).

/ 189 / A. CHRISTOU
Scanning Electron Microscopy (IITRI) Chicago, p. 149 (1975).

/ 190 / E.K. BRANDIS
Scanning Electron Microscopy (IITRI) Chicago, p. 141 (1975).

/ 191 / W.R. BOTTOMS
Scanning Electron Microscopy (IITRI) Chicago, p. 181 (1973).

/ 192 / Scanning Auger Microprobe (S.A.M.). Physical Electronics, Edinor, M.N 35435.

/ 193 / R. BROWNING, P.J. BASSETT, M.M. EL GOMATI et M. PRUTTON
Proc. R. Soc. Lond. A. 357, 213 (1977).

/ 194 / H.E. BISHOP
Materials Development. Division A.E.R.E. Report n° 7899 (1974).

/ 195 / G. TODD, H. POPPA, D. MOORHEAD et M. BALES
J. Vacuum. Sci. Technol., 12, 953 (1975).

/ 196 / B.D. POWELL, D.P. WOODRUFF et B.W. GRIFFITHS
J. Phys. E, 8, 548 (1975).

/ 197 / J.A. VENABLES, A.P. JANSSEN, C.J. HARDLAND et B.A. JOYCE
Phil. Mag., 34, 495 (1976).

/ 198 / D.J. POCKER et T.W. HAAS
J. Vac. Sci. Technol., 12, 370 (1975).

/ 199 / L.H. VENEKLASEN, G. TODD et H. POPPA
in : Proc. 9th Intern. Congr. on Electron Microscopy, Toronto, p. 12 (1978).

/ 200 / A. CHRISTOU
J. Appl. Phys., 47, 5464 (1976).

/ 201 / A.N. BROERS
Rev. Sci. Instrum., 40, 1040 (1969).

/ 202 / J.M. LAFFERTY
J. Appl. Phys., 22, 299 (1951).

/ 203 / S.F. VOGEL
Rev. Sci. Instrum., 41, 585 (1970).

/ 204 / R. SHIMIZU, Y. KATAOKA, T. TANAKA et S. KAWAI
Jpn. J. Appl. Phys., 14, 1089 (1975).

/ 205 / R. SHIMIZU, Y. KATAOKA, S. KAWAI et T. TANAKA
Appl. Phys. Lett., 27, 113 (1975).

/ 206 / R. SHIMIZU, T. SHINIKE, S. KAWAI et T. TANAKA
Jpn. J. Appl. Phys., 16, 669 (1977).

/ 207 / L.H. VENEKLÅSEN et B. SIEGEL
J. Appl. Phys., 43, 1600 (1972).

/ 208 / L. SWANSON
J. Vacuum. Sci. Technol., 1228 (1975).

/ 209 / A. MOSSER et C. BURGGRAF
Le Vide, Les Arcs, p. 139 (1979).

/ 210 / K.D. SEVIER
in : "Low Energy Electron Spectrometry". Wiley Interscience,
p. 17-32 (1972).

/ 211 / E. BLAUTH
Z. Physik, 147, 228 (1957).

/ 212 / V.V. ZASHKVARA, M.I. KORSUNSKII et O.S. KOSMACHER
Soviet. Phys. Tech. Phys. (Trad. Anglaise), 11, 96 (1966).

/ 213 / H.Z. SAR-EL
Rev. Sci. Instrum., 38, 1210 (1967).

/ 214 / H. HAFNER, J. AROL SIMPSON et C.E. KUYATT
Rev. Sci. Instrum., 39, 33 (1968).

/ 215 / K.D. SEVIER
in "Low Energy Electron Spectrometry", Wiley Interscience,
p. 37 (1972).

/ 216 / P.J. BASSETT, T.E. GALLON et M. PRUTTON
J. Phys. E. Scientific Instrument, 5, 1008 (1972).

/ 217 / P.J. BASSETT
J. Phys. E., 7, 461 (1974).

/ 218 / A.L. Mc WHORTER
in "1/f Noise and Related Surface Effects in Germanium".
M.I.T. Lincoln Lab. Rept. n° 80 (Mai 1955).

/ 219 / A. VAN DER ZIEL
in "Fluctuation Phenomena in Semi-Conductros". Butterworths,
London, Chap. 5 (1959).

/ 220 / D. CHATTARJI
"The theory of Auger Transitions". Academic Press, p. 231 (1976).

/ 221 / K.D. SEVIER
in "Low Energy Electron Spectrometry". Wiley Interscience,
p. 30-31 (1972).

/ 222 / N.J. TAYLOR
Rev. Sci. Instrum., 40, 792 (1969).

/ 223 / J.T. GRANT, T.W. HAAS et J.E. HOUSTON
Phys. Lett., 45 A, 309 (1973).

/ 224 / J.T. GRANT, T.W. HAAS et J.E. HOUSTON
Surf. Sci., 42, 1 (1974).

/ 225 / J.T. GRANT et T.W. HAAS
Surf. Sci., 44, 617 (1974).

/ 226 / J.T. GRANT, M.P. HOOKER et T.W. HAAS
Surf. Sci., 46, 672 (1974).

/ 227 / J.T. GRANT, T.W. HAAS et J.E. HOUSTON
J. Vac. Sci. Technol., 11, 227 (1974).

/ 228 / J.E. HOUSTON
Appl. Phys. Lett., 24, 42 (1974).

/ 229 / J.E. HOUSTON
Rev. Sci. Instrum., 45, 897 (1974).

/ 230 / R.W. SPRINGER, D.J. POCKER et T.W. HAAS
Appl. Phys. Lett., 27, 368 (1975).

/ 231 / R.W. SPRINGER et D.J. POCKER
Rev. Sci. Instrum., 48, 74 (1977).

/ 232 / J.T. GRANT, M.P. HOOKER, R.W. SPRINGER et T.W. HAAS
Surf. Sci., 60, 1 (1976).

/ 233 / M.P. SEAH
Surf. Sci., 32, 703 (1972).

/ 234 / C. LE GRESSUS, D. MASSIGNON et R. SOPIZET
C.R. Acad. Sci., 280 B, 439 (1975).

/ 235 / P.W. PALMBERG
J. Elect. Spect. Related Phenomena, 5, 69 (1974).

/ 236 / W. ECKSTEIN et H. VERBEEK
Vacuum, 23, 159 (1972).

/ 237 / C. LE GRESSUS
Le Vide, 91, 58 (1978).

/ 238 / J. KIRSCHNER
IITRI/Scanning Electron Microscopy, 215 (1976).

/ 239 / G. TOOD et H. POPPA
J. Vac. Sci. Technol., 15, 675 (1978).

/ 240 / A.P. JANSSEN, C.J. HARLAND et J.A. VENABLES
Surf. Sci., 62, 277 (1977).

/ 241 / M. PRUTTON
Communication privée.

/ 242 / J.C. BERTOLINI
Journées d'Etudes en Spectrométrie Auger (Les Arcs)
Le Vide, n° spécial (Mars 1979), p. 177.

/ 243 / E. VICARIO
Microanalyse et Microscopie Electronique à balayage.
Ecole d'été de St-Martin d'Herès (1978).
Les Editions de Physique, p. 110.

/ 244 / C. LE GRESSUS
Techniques de l'Ingénieur.
La Spectroscopie des Electrons Auger, Paris, p. 2621 (1978).